

## Nitrous oxide content and fluxes in Setúbal Bay, Portugal, during upwelling events

### Concentraciones y flujos de óxido de nitrógeno disuelto en la bahía de Setúbal, Portugal, durante los eventos de surgencia

C Gonçalves<sup>1\*</sup>, MJ Brogueira<sup>1</sup>, MF Camões<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional dos Recursos Biológicos (INRB/IPIMAR), Av. Brasília, 1449-006 Lisboa, Portugal.

<sup>2</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Sciences, University of Lisbon, C8, 1749-016 Lisbon, Portugal.

\* Corresponding author. E-mail: cpg@ipimar.pt

**ABSTRACT.** To evaluate the influence of upwelling events on nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) levels and sea-air exchange in Setúbal Bay (SW Portugal), measurements of dissolved N<sub>2</sub>O were carried out from the surface down to 200 m depth in May 2006 and May 2007. During the weak upwelling event (May 2006), higher N<sub>2</sub>O concentrations (values up to 14 nmol L<sup>-1</sup>) were observed in the upper and deeper layers. In the upper layers a positive correlation between  $\Delta$ N<sub>2</sub>O (N<sub>2</sub>O excess) and apparent oxygen utilization was calculated, suggesting that nitrification contributed to N<sub>2</sub>O production. During the stronger upwelling event (May 2007), N<sub>2</sub>O values were lower and did not surpass 12 nmol L<sup>-1</sup>. Production of N<sub>2</sub>O could not be disentangled and apparently upwelling provided an effective pathway for ventilating N<sub>2</sub>O from subsurface waters to the atmosphere. Surface waters were, in general, supersaturated with respect to the atmosphere (percent saturation values 95–160%), indicating that the study area was acting as a source of atmospheric N<sub>2</sub>O. Higher upwelling-favorable winds (values up to 9 m s<sup>-1</sup>) registered in May 2007 contributed to increase N<sub>2</sub>O emissions, which attained a maximum value of 15.2  $\mu$ mol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> in this period. Lower N<sub>2</sub>O sea-air fluxes were estimated in May 2006 and values did not surpass 8.8  $\mu$ mol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Taking into account the N<sub>2</sub>O flux in our study area, the contribution of Portuguese coastal upwelling to N<sub>2</sub>O emission was estimated, varying from 0.040 to 0.102 Gg N yr<sup>-1</sup>. These values are lower than those reported for most upwelling systems and represent a minor source to atmospheric N<sub>2</sub>O.

*Key words:* upwelling, nitrous oxide, sea-air fluxes, Setúbal Bay.

**RESUMEN.** Para evaluar la influencia de los eventos de surgencia en las concentraciones y flujos a la atmósfera del óxido de nitrógeno disuelto (N<sub>2</sub>O) en la bahía de Setúbal (SO de Portugal), se midió el N<sub>2</sub>O desde la superficie hasta una profundidad de 200 m en mayo de 2006 y mayo de 2007. Durante el afloramiento débil (mayo de 2006), las mayores concentraciones de N<sub>2</sub>O (valores de hasta 14 nmol L<sup>-1</sup>) fueron observadas en la capa superior y la capa más profunda de la columna de agua. En las capas superiores se detectó una correlación positiva entre el  $\Delta$ N<sub>2</sub>O (exceso de N<sub>2</sub>O) y el consumo aparente de oxígeno, lo que sugiere que la nitrificación contribuyó a la producción de N<sub>2</sub>O. Durante el evento de surgencia más fuerte (mayo de 2007), las concentraciones de N<sub>2</sub>O disuelto fueron menores y no rebasaron los 12 nmol L<sup>-1</sup>. No fue posible definir el proceso de producción de N<sub>2</sub>O, y el afloramiento parece haber sido una forma eficiente de ventilación del N<sub>2</sub>O a la atmósfera. En general, las aguas superficiales estuvieron sobresaturadas en N<sub>2</sub>O con respecto a la atmósfera (saturación de 95 a 160%), lo que indica que el área de estudio estaba actuando como una fuente de N<sub>2</sub>O atmosférico. Vientos más fuertes y favorables a las surgencias, registrados en mayo de 2007 (de hasta 9 m s<sup>-1</sup>), contribuyeron al aumento de las emisiones de N<sub>2</sub>O, que alcanzaron valores de hasta 15.2  $\mu$ mol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> en dicho periodo. En mayo de 2006 se estimaron los flujos más bajos de N<sub>2</sub>O a la atmósfera, que no superaron 8.8  $\mu$ mol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Teniendo en cuenta el flujo de N<sub>2</sub>O del área de estudio, se estima que la surgencia costera portuguesa contribuye con una emisión de N<sub>2</sub>O entre 0.040 y 0.102 Gg N año<sup>-1</sup>. Estos valores son inferiores a los de la mayoría de los sistemas de surgencia, por lo que representan una fuente menor de N<sub>2</sub>O atmosférico.

*Palabras clave:* surgencia, óxido de nitrógeno disuelto, flujos, bahía de Setúbal.

## INTRODUCTION

Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is responsible for 5–6% of the greenhouse effect (Houghton *et al.* 1996) and contributes to ozone depletion in the stratosphere. Its radiative forcing increased 11% from 1998 to 2005 and more than 18% since pre-industrial times in association with the development of

## INTRODUCCIÓN

El óxido de nitrógeno (N<sub>2</sub>O) es responsable del 5–6% del efecto invernadero (Houghton *et al.* 1996) y contribuye al agotamiento del ozono en la estratósfera. Su forzante radiativo se ha incrementado en 11% de 1998 a 2005 y en más de 18% con relación a los tiempos previos a la industrialización,

anthropogenic activities. Its Global Warming Potential is 310 times greater than carbon dioxide, in a time horizon of 100 years and, at present, the N<sub>2</sub>O atmospheric mean mixing ratio corresponds to 319 ppbv (Forster *et al.* 2007). The world's oceans (including the coastal zones) account for about one-third of global N<sub>2</sub>O emissions to the atmosphere (i.e., 6000 Gg yr<sup>-1</sup>; IPCC 2007), although strong uncertainties still remain (Nevison *et al.* 2004). Nonetheless, marine emissions are not distributed uniformly, implying the need for improved understanding of the ocean's role in N<sub>2</sub>O cycling. High biologically productive regions, such as estuaries and coastal zones, have been estimated to contribute 60% to the global oceanic N<sub>2</sub>O flux (Bange *et al.* 1996, Seitzinger *et al.* 2000); however, this contribution may be overestimated as revised European estuarine N<sub>2</sub>O emission by Barnes and Upstill-Goddard (2011) indicates a value two orders of magnitude smaller than previously estimated (Bange 2006). Coastal upwelling brings N<sub>2</sub>O from deeper to surface layers and represents an additional, physically driven, source of N<sub>2</sub>O to the atmosphere (Nevison *et al.* 2004). The relevance of seasonal upwelling ecosystems in the global N<sub>2</sub>O balance has been demonstrated in different coastal regions, specifically in the Arabian Sea (De Wilde and Helder 1997, Naqvi *et al.* 2000) and eastern South Pacific (Nevison *et al.* 2004, Cornejo *et al.* 2006, Paulmier *et al.* 2008). In the Atlantic, coastal N<sub>2</sub>O sources are dominated by Southwest African coastal upwelling in association with the Benguela Current and Mauritanian upwelling (in the Eastern Canary Coastal System) (Weiss *et al.* 1992, Rhee 2000, Forster *et al.* 2009). The contribution from coastal upwelling in major eastern boundary regions has been estimated as  $0.2 \pm 0.14 \text{ Tg N}_2\text{O-N yr}^{-1}$ , which represents ~5% of the total ocean source (Nevison *et al.* 2004).

During spring and summer, the western Portuguese coast is influenced by prevailing equatorward winds, resulting in the upwelling of nutrient-enriched water (Fiúza 1983, Peliz and Fiúza 1999). Our study area, Setúbal Bay on the western Portuguese coast, is incised by Setúbal Canyon, which may act to enhance upwelling over the area, as observed in other systems (Waterhouse *et al.* 2009). The lack of studies on the contribution of Atlantic Portuguese coastal upwelling to N<sub>2</sub>O emissions has been recognized (Bange 2006), and as far as we know our results are the first obtained for Portuguese coastal waters.

Here we report N<sub>2</sub>O distribution and exchange across the sea-air interface in the Setúbal Canyon area under different upwelling intensities and attempt to identify some of the processes involved in N<sub>2</sub>O production. We also present a first estimate of the contribution from Portuguese upwelling to the marine N<sub>2</sub>O source as extrapolated from N<sub>2</sub>O emissions calculated from our regional study.

asociado con el desarrollo de las actividades antropogénicas. Su potencial de calentamiento global es 300 veces mayor que el del bióxido de carbono en un horizonte temporal de 100 años y, actualmente, la razón de mezcla del N<sub>2</sub>O atmosférico corresponde en promedio a 319 ppbv (Forster *et al.* 2007). Los océanos mundiales (incluyendo las zonas costeras) aportan alrededor de un tercio de las emisiones de N<sub>2</sub>O globales a la atmósfera (es decir, 6000 Gg año<sup>-1</sup>; IPCC 2007), aunque todavía persiste gran incertidumbre al respecto (Nevison *et al.* 2004). No obstante, las emisiones marinas no están distribuidas uniformemente, lo que implica que se requiere profundizar en el conocimiento del papel del océano en el ciclo del N<sub>2</sub>O. Se ha estimado que regiones biológicamente muy productivas tales como los estuarios y las zonas costeras contribuyen con el 60% del flujo oceánico global de N<sub>2</sub>O (Bange *et al.* 1996, Seitzinger *et al.* 2000). Sin embargo, esta contribución podría estar sobreestimada como lo indica la revisión de las emisiones estuarinas europeas de N<sub>2</sub>O de Barnes y Upstill-Godard, que tienen un valor dos órdenes de magnitud menor a lo previamente estimado (Bange 2006). Las surgencias costeras traen N<sub>2</sub>O de las capas más profundas a las superficiales, lo que representa una fuente adicional forzada físicamente de N<sub>2</sub>O a la atmósfera (Nevison *et al.* 2004). En diferentes regiones costeras se ha demostrado la importancia de los sistemas de surgencias estacionales en el balance global del N<sub>2</sub>O, en especial en el mar Arábigo (De Wilde y Helder 1997, Naqvi *et al.* 2000) y en el Pacífico Sur oriental (Nevison *et al.* 2004, Cornejo *et al.* 2006, Paulmier *et al.* 2008). En el Atlántico, las fuentes costeras de N<sub>2</sub>O están dominadas por las surgencias costeras del suroeste africano asociadas a la corriente de Benguela y las surgencias mauritanas (en el Sistema Costero Oriental de Canarias) (Weiss *et al.* 1992, Rhee 2000, Forster *et al.* 2009). La contribución de las surgencias costeras en las principales regiones marginales orientales se ha estimado en  $0.2 \pm 0.14 \text{ Tg N}_2\text{O-N año}^{-1}$ , lo que representa ~5% del total del aporte oceánico (Nevison *et al.* 2004).

Durante primavera y verano, la costa occidental portuguesa está influenciada por los vientos dominantes hacia el ecuador, lo que da como resultado la surgencia de aguas enriquecidas en nutrientes (Fiúza 1983, Peliz y Fiúza 1999). Nuestra zona de estudio, la bahía de Satúbal en la costa portuguesa occidental, está atravesada por el cañón de Setúbal, que podría incidir en la intensificación de las surgencias en la zona, como se ha observado en otros sistemas (Waterhouse *et al.* 2009). Se reconoce una falta de estudios acerca de la contribución de las surgencias de la costa atlántica portuguesa a las emisiones de N<sub>2</sub>O (Bange 2006), y hasta donde se sabe los resultados de este trabajo son los primeros que se obtienen para aguas costeras portuguesas.

En este trabajo se reportan la distribución y el intercambio de N<sub>2</sub>O a través de la interfase océano-atmósfera en el área del cañón de Setúbal bajo diferentes intensidades de

## MATERIAL AND METHODS

### Study area and sampling

The study area, Setúbal Bay, a region located between Cape Espichel and Sines, is dominated by Setúbal Canyon, a complex geophysical and sedimentary feature extending from the shelf to the deep sea (fig. 1). The head of the canyon is located 20 km south-southwest of the Sado estuary mouth and 6 km west of the nearest coastline (Lastras *et al.* 2009). The upper region of the canyon acts as a natural trap for organic matter that is transported to the region via lateral transport and vertical settling from primary productivity, but organic matter of marine origin predominates in the Setúbal-Lisbon canyon system and on the adjacent slope (García *et al.* 2010).

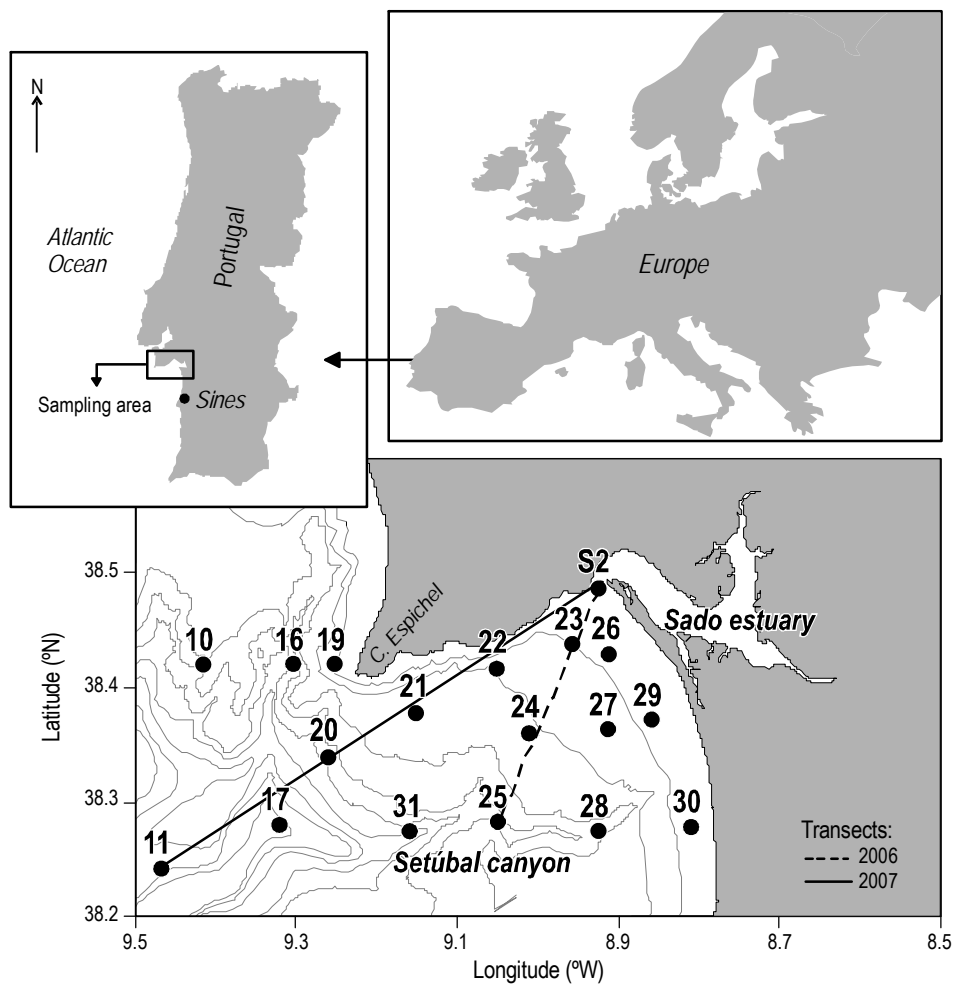
Sampling took place on board the R/V *Noruega* in May 2006 and May 2007, from the mouth of the Sado estuary to Setúbal Canyon and Cape Espichel (fig. 1) during upwelling events of different intensities. During the week preceding the

surgencia y se intentan identificar algunos de los procesos involucrados en la producción del  $N_2O$ . También se presenta una primera estimación de la contribución de las surgencias portuguesas al aporte marino de  $N_2O$  como se ha extrapolado de las emisiones de  $N_2O$  calculadas de este estudio regional.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Zona de estudio y muestreo

La bahía de Setúbal está localizada entre cabo Espichel y Sines; está dominada por el cañón de Setúbal, un rasgo geofísico y sedimentario complejo que se extiende de la plataforma continental hasta las profundidades del océano (fig. 1). La cabeza del cañón se localiza 20 km al sur-suroeste de la boca del estuario del Sado y 6 km al oeste de la costa más cercana (Lastras *et al.* 2009). La parte superior del cañón actúa como una trampa natural para la materia orgánica que es transportada a la región por el transporte lateral y el asentamiento vertical de la productividad primaria, pero en el



**Figure 1.** Sampling locations in Setúbal Bay, western Portuguese margin, in May 2006 and May 2007.

**Figura 1.** Sitios de muestreo en la bahía de Setúbal, en el margen occidental portugués, en mayo de 2006 y mayo de 2007.

May 2006 sampling, the upwelling index (UI) attained a maximum value of approximately  $-500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ km}^{-1}$ , corresponding to weak upwelling (negative values indicate upwelling), while during the week preceding the May 2007 sampling, the UI reached values of  $-1500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ km}^{-1}$ , indicating the development of stronger upwelling (fig. 2).

Values of the daily UI based on the northward wind stress component were calculated according to Bakun (1973). Wind data were obtained from a permanent meteorological station located at Cape Carvoeiro ( $39^{\circ}18' \text{ N}$ ) (Instituto Nacional de Meteorología 2006, 2007).

Temperature and salinity were measured *in situ* using a CTD (SBE19) profiler coupled to a Rosette sampler, equipped with Niskin bottles.

No dissolved oxygen deficiency develops in our study area despite evidence of an increased incidence of hypoxia in shelf systems, mainly in areas subjected to upwelling (Zhang *et al.* 2010).

Water samples for the determination of dissolved oxygen (hereinafter referred to as  $\text{O}_2$ ), nitrate + nitrite (hereinafter referred to as  $\text{NO}_3^-$ ), and  $\text{N}_2\text{O}$  were collected from the surface to 200 m depth.

sistema de cañones de Setúbal-Lisboa y su talud adyacente predomina la materia orgánica de origen marino (García *et al.* 2010).

El muestreo se realizó desde el B/O *Noruega* en los meses de mayo de 2006 y 2007, de la boca del estuario del Sado al cañón de Setúbal y cabo Espichel (fig. 1) durante eventos de surgencia de diversas intensidades. Durante la semana anterior al muestreo de mayo de 2006 el índice de surgencia (IS) alcanzó un valor máximo aproximado de  $-500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ km}^{-1}$ , que corresponde a surgencias débiles (los valores negativos indican surgencias), mientras que durante la semana previa al muestreo de mayo de 2007, el IS alcanzó valores de  $-1500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ km}^{-1}$ , que indicaban el desarrollo de surgencias más intensas (fig. 2).

Los valores diarios del IS basados en la componente al norte del esfuerzo del viento se calcularon de acuerdo con Bakun (1973). Los datos de viento se obtuvieron de una estación meteorológica permanente del Instituto Nacional de Meteorología (2006, 2007) localizada en cabo Carvoeiro ( $39^{\circ}18' \text{ N}$ ).

La temperatura y salinidad se midieron *in situ* con un perfilador CTD SBE19 acoplado a una roseta de muestreo equipada con botellas Niskin.

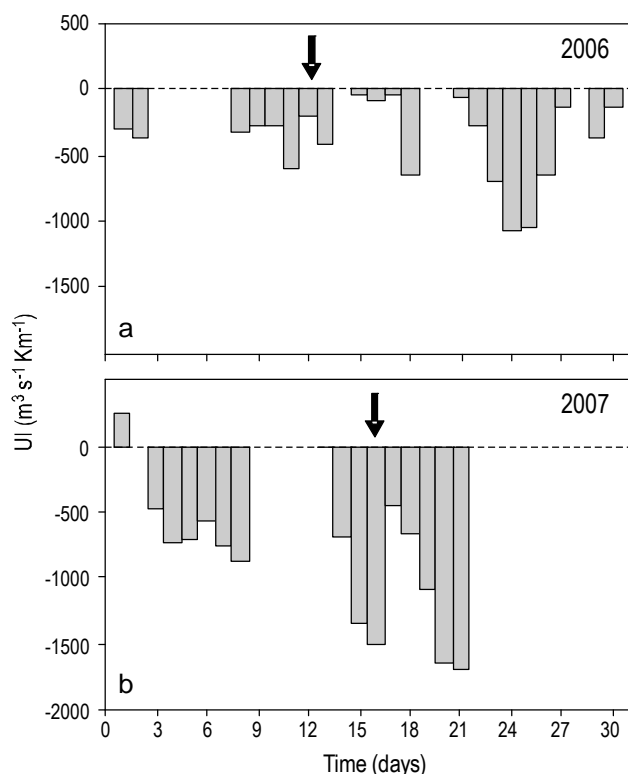
A pesar de las evidencias de incremento en las incidencias de hipoxia en los sistemas de plataforma, sobre todo en áreas expuestas a surgencias (Zhang *et al.* 2010), en la zona de este estudio no se desarrolla anoxia alguna.

Para la determinación del oxígeno disuelto (de aquí en adelante  $\text{O}_2$ ), nitrato + nitrito (de aquí en adelante  $\text{NO}_3^-$ ), y  $\text{N}_2\text{O}$ , se recolectaron muestras de agua desde la superficie hasta 200 m de profundidad.

Para determinar el  $\text{O}_2$  se utilizó el método de Winkler tal y como lo describen Aminot y Chaussepied (1983). La precisión lograda con el método, expresada como coeficiente de variación, fue entre 0.08% y 0.25%. El consumo aparente de oxígeno (CAO) se calculó de la siguiente manera: CAO ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) =  $\text{O}_2$  (en equilibrio) -  $\text{O}_2$  (observado). Los valores para el  $\text{O}_2$  en equilibrio se calcularon con la ecuación dada por Weiss (1970).

Para la determinación del  $\text{NO}_3^-$  disuelto se pasaron las muestras de agua a través de filtros de acetato de celulosa (tamaño de poro =  $0.45 \mu\text{m}$ ) y se congelaron hasta su análisis. Los análisis de nutrientes se hicieron con un auto-analizador TRAACS siguiendo las técnicas colorimétricas indicadas por el fabricante. La precisión para el  $\text{NO}_3^-$  (10 réplicas) se estimó en  $\pm 2.6\%$  y la exactitud de las mediciones se mantuvo utilizando estándares CSK (Wako, Japón).

Para la determinación del  $\text{N}_2\text{O}$  se tomaron muestras sin burbujas (tres réplicas) inmediatamente después del muestreo de oxígeno, en viales de vidrio de 20 mL que fueron inoculados con 40  $\mu\text{L}$  de cloruro de mercurio ( $\text{HgCl}_2$ ) acuoso saturado, sellados con tapas impermeables al gas y almacenados en la oscuridad a  $4^{\circ}\text{C}$  hasta ser analizados en los 10 días siguientes a su recolección. La concentración del  $\text{N}_2\text{O}$  disuelto se determinó por cromatografía de gases usando una



**Figure 2.** Daily upwelling index (UI) (negative values indicate upwelling) in (a) May 2006 and (b) May 2007. Black arrows indicate the first day of sampling.

**Figura 2.** Índice diario de surgencias (UI) (valores negativos indican surgencias) en (a) mayo de 2006 y (b) mayo de 2007. Las flechas indican el primer día de muestreo.

The Winkler method, as described by Aminot and Chaussepied (1983), was used to determine  $O_2$ . The attained precision of the method, expressed as the coefficient of variation, was in the range of 0.08% to 0.25%. Apparent oxygen utilization (AOU) was calculated as follows:  $AOU (\mu\text{mol L}^{-1}) = O_2 (\text{equilibrium}) - O_2 (\text{observed})$ . The equilibrium values of  $O_2$  were calculated with the equation given by Weiss (1970).

For determination of dissolved  $NO_3^-$ , water samples were filtered through acetate cellulose filters (pore size  $0.45 \mu\text{m}$ ) and frozen until analysis. Nutrient analyses were carried out using a TRAACS autoanalyzer following colorimetric techniques outlined by the manufacturer. Estimated precision (10 replicates) of  $NO_3^-$  was  $\pm 2.6\%$  and the accuracy of measurements was maintained by using CSK standards (Wako, Japan).

For determination of  $N_2O$ , bubble-free samples were taken (three replicates) immediately following oxygen sampling in 20-mL glass vials, poisoned with  $40 \mu\text{L}$  of saturated aqueous mercuric chloride ( $HgCl_2$ ), sealed with gas-tight caps and stored in the dark at  $4^\circ\text{C}$  until analysis within 10 days after collection. Dissolved  $N_2O$  concentration was determined by gas chromatography using a GC-ECD (GC Varian CP3800) headspace technique. In each vial, 5 mL of sample was removed and equilibrium was performed in a headspace CombiPAL autosampler. Gas chromatographic separation was carried out on a stainless steel column (80/100 mesh Porapak Q) and detection with a  $^{63}\text{Ni}$  electron capture detector (ECD). To remove water vapor and  $CO_2$ , absorbent columns packed with  $Mg(ClO_4)_2$  and Carbosorb, respectively, are located in the carrier gas line between the sample loop and the separation column. Calibration of ECD response was done by using standard  $N_2O$  gas mixtures in synthetic air (Air Liquide) and the precision of the method ( $n = 30$ ) was 3%. The concentration of  $N_2O$  in the water samples was calculated from the concentration measured in the headspace according to the solubility equation of Weiss and Price (1980). The excess  $N_2O$  ( $\Delta N_2O$ ) is calculated as the difference between the calculated  $N_2O$  equilibrium concentration ( $C_a$ ) and the measured concentration of  $N_2O$  ( $C_w$ ). To calculate  $C_a$  we used the atmospheric  $N_2O$  value of 319 ppbv (Forster *et al.* 2007).

During sampling, wind direction and speed were obtained at each sampling site using a portable meteorological station (Campbell Scientific CR 510) installed on board the R/V *Noruega*. Wind speeds ( $\text{m s}^{-1}$ ) were taken over one-minute intervals, and converted to wind at 10 m height ( $U_{10}$ ) by using a logarithmic correction (Pond 1975, Hartman and Hammond 1985).

The  $N_2O$  air-sea flux,  $F$  ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ), was estimated as  $F_{N_2O} = k \Delta N_2O$ , where  $k$  is the transfer velocity of  $N_2O$ , which is expressed as a function of the wind speed and the Schmidt number (Sc). To calculate  $k$ , we used both the trilinear  $k$ /wind speed relationship from Liss and Merlivat

técnica del espacio vacío (*headspace*) GC-ECD (GC Varian CP3800). En cada vial se evacuaron 5 mL de la muestra y se dejó llegar al equilibrio en un autoanalizador de espacio vacío CombiPAL. La separación cromatográfica de gases se realizó en una columna de acero inoxidable (con malla Porapak Q 80/100) con un detector de captura de electrones (DCE) de  $^{63}\text{Ni}$ . Para eliminar el vapor de agua y el  $CO_2$  se colocaron columnas absorbentes llenas con  $Mg(ClO_4)_2$  y Carbosorb, respectivamente, en la línea de gas entre el retorno de la muestra y la columna de separación. La respuesta del DCE se calibró usando mezclas estándares de gas  $N_2O$  en aire sintético (Air Liquide), y la precisión del método ( $n = 30$ ) fue de 3%. La concentración del  $N_2O$  en las muestras de agua se calculó a partir de la concentración medida en el espacio vacío de acuerdo con la ecuación de solubilidad de Weiss y Price (1980). El exceso de  $N_2O$  ( $\Delta N_2O$ ) se calculó como la diferencia entre la concentración de  $N_2O$  en equilibrio estimada ( $C_a$ ) y la concentración de  $N_2O$  medida ( $C_w$ ). Para calcular  $C_a$  se utilizó el valor de  $N_2O$  atmosférico de 319 ppbv (Forster *et al.* 2007).

Durante el muestreo se obtuvo la dirección y la velocidad del viento en cada sitio utilizando una estación meteorológica portátil (Campbell Scientific CR 510) a bordo del B/O *Noruega*. La velocidad del viento ( $\text{m s}^{-1}$ ) se tomó cada minuto, y se convirtió en viento a 10 m de altura ( $U_{10}$ ) usando una corrección logarítmica (Pond 1975, Hartman y Hammond 1985).

El flujo atmósfera-océano de  $N_2O$ ,  $F$  ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ), se estimó como  $F_{N_2O} = k \Delta N_2O$ , donde  $k$  es la velocidad de transferencia del  $N_2O$ , que es expresada en función de la velocidad del viento y el número de Schmidt (Sc). Para calcular  $k$  se usó tanto la relación trilineal  $k$ /velocidad del viento de Liss y Merlivat (1986) (de aquí en adelante LM86) y la relación cuadrática  $k$ /velocidad del viento establecida por Wanninkhof (1992) (a partir de aquí W92). Los coeficientes  $k$  se ajustaron mediante  $(Sc/600)^{-n}$  ( $n = 2/3$  para velocidades de viento  $\leq 3.6 \text{ m s}^{-1}$  y  $n = 0.5$  para velocidades de viento  $> 3.6 \text{ m s}^{-1}$ ) para LM86 y  $(Sc/660)^{-0.5}$  para W92; Sc se calculó de acuerdo a la ecuación de Wanninkhof (1992).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Distribución superficial de T, $O_2$ , $NO_3^-$ y $N_2O$

En la figura 3 se muestran las distribuciones de temperatura (T),  $O_2$ ,  $NO_3^-$  y  $N_2O$ . En mayo de 2006 el patrón de temperatura revela una franja bien definida de agua más fría ( $16.0$ – $16.6^\circ\text{C}$ ) que se extiende de la cabeza del cañón de Setúbal hacia la boca del estuario del Sado y también alrededor de cabo Espichel, y que puede ser identificada como agua de surgencias. En mayo de 2007 se detectaron menores temperaturas ( $15.2$ – $15.7^\circ\text{C}$ ) en una zona más amplia, lo que refleja la mayor intensidad de la surgencia en ese periodo.

En ambos periodos de muestreo el agua estuvo bien oxigenada, con niveles de  $O_2$  entre 225 y  $290 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Los

(1986) (hereinafter referred to as LM86) and the quadratic  $k$ /wind speed relationship established by Wanninkhof (1992) (hereinafter referred to as W92). The coefficients  $k$  were adjusted by using  $(Sc/600)^{-n}$  ( $n = 2/3$  for wind speeds  $\leq 3.6 \text{ m s}^{-1}$  and  $n = 0.5$  for wind speeds  $> 3.6 \text{ m s}^{-1}$ ) for LM86 and  $(Sc/660)^{-0.5}$  for W92;  $Sc$  was calculated according to the equation by Wanninkhof (1992).

## RESULTS AND DISCUSSION

### Surface distribution of T, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and N<sub>2</sub>O

Distributions of temperature (T), O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and N<sub>2</sub>O at the surface are shown in figure 3. In May 2006, the temperature pattern reveals a well-defined band of colder water (16.0–16.6 °C), extending from the head of Setúbal Canyon towards the Sado estuary mouth and also around Cape Espichel, which can be identified as a signature of upwelled water. In May 2007, lower temperatures (15.2–15.7 °C) were detected over a wider area, reflecting the more intense upwelling that took place in this period.

Surface water was well oxygenated in both sampling periods, O<sub>2</sub> levels ranging from 225 to 290  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . In 2007, lower O<sub>2</sub> levels ( $<265 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) were associated with temperatures lower than 15.4 °C, representing an additional signal of upraised water.

The NO<sub>3</sub><sup>-</sup> patterns revealed much higher concentrations in May 2007 (values up to 8.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) than in May 2006, which is in line with the occurrence of more intense upwelling. Regarding N<sub>2</sub>O, the distributions of higher/lower concentrations match those of the colder/warmer water, indicating higher N<sub>2</sub>O in the upwelled water; nevertheless, the N<sub>2</sub>O concentrations were slightly higher in May 2006 (up to 13.4  $\text{nmol L}^{-1}$ ) than in May 2007 (up to 11.8  $\text{nmol L}^{-1}$ ). The N<sub>2</sub>O saturation values ranged from 105% to 160% in 2006 and from 95% to 125% in 2007. The N<sub>2</sub>O concentrations and saturations for various coastal systems and the open ocean are listed in table 1. Our values are, in general, higher than those found in the open Atlantic and Pacific Oceans (Oudot *et al.* 2002, Walter *et al.* 2006) and European coastal waters (Bange 2006), and compare with those found by Forster *et al.* (2009) in surface Atlantic waters of the Eastern (Canary) Coastal Province (CNRV) during upwelling. However, our values are much lower than those reported for other upwelling regions with oxygen minimum zones (OMZ) such as the Chilean coast (Cornejo *et al.* 2006, Paulmier *et al.* 2008) and Arabian Sea (De Wilde and Helder 1997, Naqvi *et al.* 2005).

### Vertical distribution of T, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and N<sub>2</sub>O

Figure 4 shows the onshore-offshore vertical distribution of T, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and N<sub>2</sub>O from the surface to 200 m depth for two selected transects (fig. 1). It can be noticed in both years that colder (13–14 °C), less oxygenated (230–240  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ),

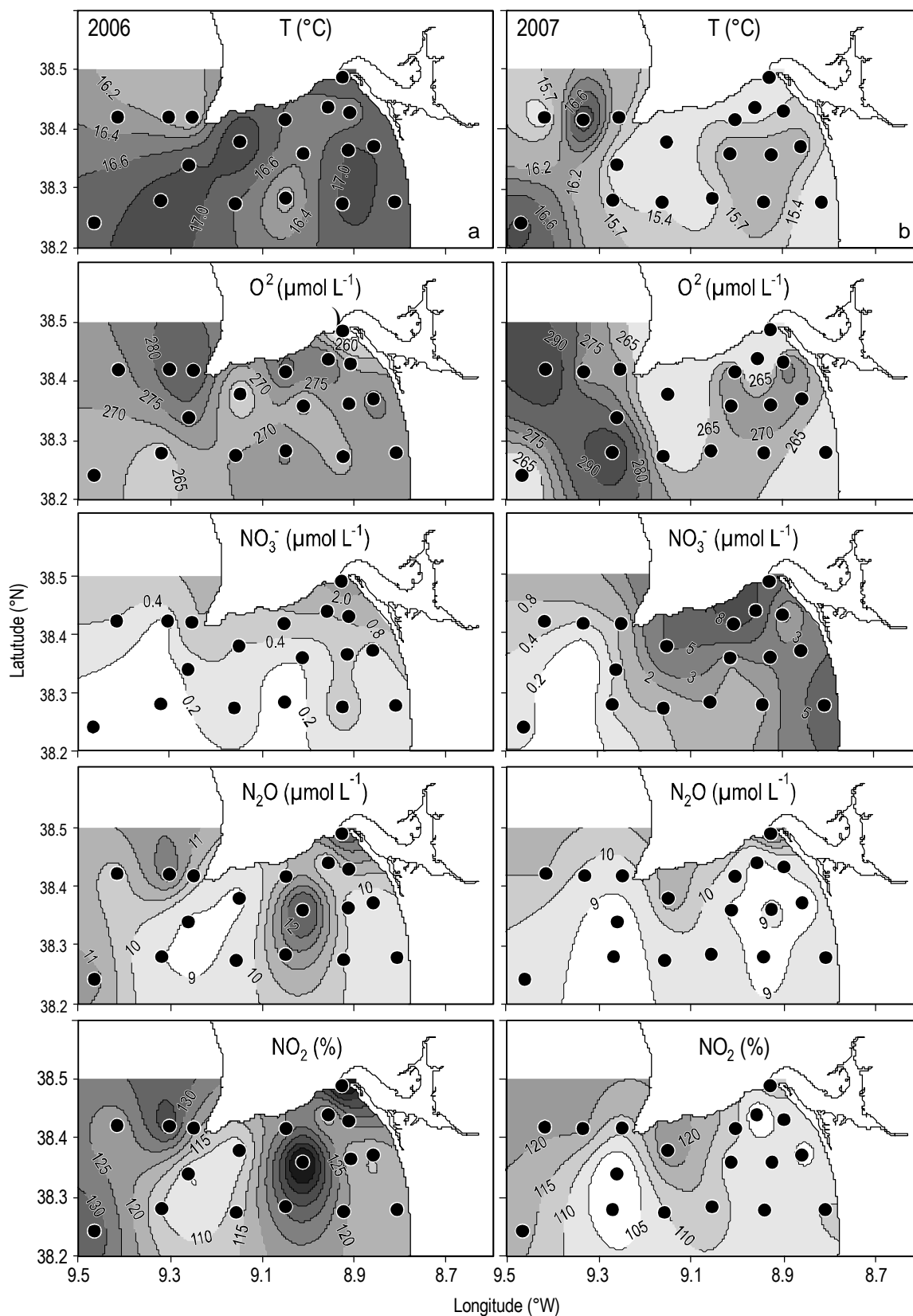
menores niveles de O<sub>2</sub> encontrados en 2007 estuvieron asociados a temperaturas menores a 15.4 °C, lo que es un signo adicional de agua de surgencias.

Los patrones de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> revelaron concentraciones mucho mayores en mayo de 2007 (hasta 8.0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) que en mayo de 2006, lo que concuerda con la ocurrencia de mayores surgencias. Con respecto al N<sub>2</sub>O, las distribuciones de concentraciones mayores/menores coinciden con las de aguas más frías/más cálidas, indicando mayor concentración de N<sub>2</sub>O en el agua de surgencia; no obstante, las concentraciones de N<sub>2</sub>O fueron ligeramente superiores en mayo de 2006 (hasta 13.4  $\text{nmol L}^{-1}$ ) que en mayo de 2007 (hasta 11.8  $\text{nmol L}^{-1}$ ). Los valores de saturación del N<sub>2</sub>O variaron de 105% a 160% en 2006 y de 95% a 125% en 2007. En la tabla 1 se listan las concentraciones y saturaciones del N<sub>2</sub>O para varios sistemas costeros y mar abierto. En general, los valores aquí obtenidos son mayores que los encontrados en mar abierto en el Atlántico y el Pacífico (Oudot *et al.* 2002, Walter *et al.* 2006) y en aguas costeras europeas (Bange 2006), y se comparan con los encontrados por Forster *et al.* (2009) en aguas atlánticas superficiales de la Provincia Costera Oriental (Canaria, CNRY) durante las surgencias. Sin embargo, nuestros valores son mucho menores que los reportados para otras regiones de surgencia con zonas de mínimo de oxígeno (ZMO) como las costas chilenas (Cornejo *et al.* 2006, Paulmier *et al.* 2008) y el Mar Árabe (De Wilde y Helder 1997, Naqvi *et al.* 2005).

### Distribución vertical de T, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y N<sub>2</sub>O

La figura 4 muestra la distribución vertical, de la costa a mar adentro, de T, O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y N<sub>2</sub>O de la superficie a 200 m de profundidad en dos transectos seleccionados (fig. 1). Se puede notar que en ambos años aguas más fría (13–14 °C), menos oxigenadas (230–240  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) y enriquecidas en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (8–12  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) surgieron de las profundidades (80/100 m en 2006 y 150/200 m en 2007) a la superficie. Este patrón fue más pronunciado en 2007, con una elevación mucho más abrupta de las isopletras y una columna de agua menos estratificada. De manera similar a lo que ocurre con las surgencias de la corriente de Canarias, en la zona del presente estudio no se desarrolló hipoxia alguna de gran escala, mientras que se sabe que en la mayoría de los sistemas de surgencias costeras existen ZMOs (Zhang *et al.* 2010).

En mayo de 2006 se midieron valores más altos de N<sub>2</sub>O (12–13  $\text{nmol L}^{-1}$ ) en las estaciones 24 y 25 (hasta 180 m de profundidad), mientras que en mayo de 2007 la máxima concentración de N<sub>2</sub>O no pasó de 10–11  $\text{nmol L}^{-1}$  a profundidades menores a 100 m. En general la columna de agua se encontró sobresaturada de N<sub>2</sub>O, lo que indica que la zona se comporta como una fuente de N<sub>2</sub>O a la atmósfera. No obstante, los valores de saturación en 2006 fueron mayores que en 2007. Evidentemente, surgencias más intensas incrementan la mezcla y el intercambio gaseoso, lo que conduce a una



**Figure 3.** Horizontal distributions of temperature (T), O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O, and N<sub>2</sub>O saturation at the surface in (a) May 2006 and (b) May 2007.  
**Figura 3.** Distribuciones horizontales de temperatura (T), O<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N<sub>2</sub>O y saturación de N<sub>2</sub>O en superficie en (a) mayo de 2006 y (b) mayo de 2007.

**Table 1.** Nitrous oxide concentration and fluxes to the atmosphere from several marine systems.**Tabla 1.** Concentración y flujos de óxido nitroso a la atmósfera desde varios sistemas marinos.

	N <sub>2</sub> O (nmol L <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> O sat (%)	Atmospheric flux (μmol m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )	Reference
Tropical Atlantic (surface mixed layer)	6.9–7.4	123–132	–	Oudot <i>et al.</i> (1990)
North Atlantic (subsurface layer)	8.0–11.0	–	–	Walter <i>et al.</i> (2006)
European shelf waters (North Sea)	–	99–130	–	Bange (2006)
Central Chile (upwelling)	100–557	–	3–331	Cornejo <i>et al.</i> (2006)
Chilean eastern South Pacific (upwelling)	51.4–1160.8	–	4–331	Paulmier <i>et al.</i> (2008)
Arabian Sea, Somali Basin (upwelling)	76–81	840–1030	260–500	De Wilde and Helder (1997)
Arabian Sea, Indian continental shelf (upwelling)	–	84–8250	53–351	Naqvi <i>et al.</i> (2005)
Eastern Canary Coastal Province (CNRY) (upwelling)	8.5±1.1	140±10	2.73–4.65	Forster <i>et al.</i> (2009)
Benguela upwelling	–	120–130	–	Weiss <i>et al.</i> (1992)
Setúbal Canyon area (upwelling)	11.8–13.4	95–160	1.60–15.0	This study

and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> enriched (8–12 μmol L<sup>-1</sup>) waters upwelled from deeper (80/100 m in 2006 and 150/200 m in 2007) to surface water. The pattern was more pronounced in 2007, with a much steeper rise of isopleths and a less stratified water column. Similarly to the situation in the upwelling Canary Current System, no large scale hypoxia develops in our study area, whereas this phenomenon (OMZ) is known to occur in most coastal upwelling systems (Zhang *et al.* 2010).

In May 2006, higher N<sub>2</sub>O values (12–13 nmol L<sup>-1</sup>) were measured at stations 24 and 25 (down to 180 m), while in May 2007 the maximum concentration of N<sub>2</sub>O did not surpass 10–11 nmol L<sup>-1</sup> at depths above 100 m. The water column was, in general, N<sub>2</sub>O supersaturated indicating that the area behaves as a N<sub>2</sub>O source to the atmosphere. Nevertheless, saturation values in 2006 were higher than in 2007. Evidently, stronger upwelling increased mixing and gas exchange leading to strong dilution of the upwelled N<sub>2</sub>O signal at a rate that far exceeds its replenishment from deeper waters, as observed in other systems (Cline *et al.* 1987).

#### Relationship between ΔN<sub>2</sub>O and apparent oxygen utilization

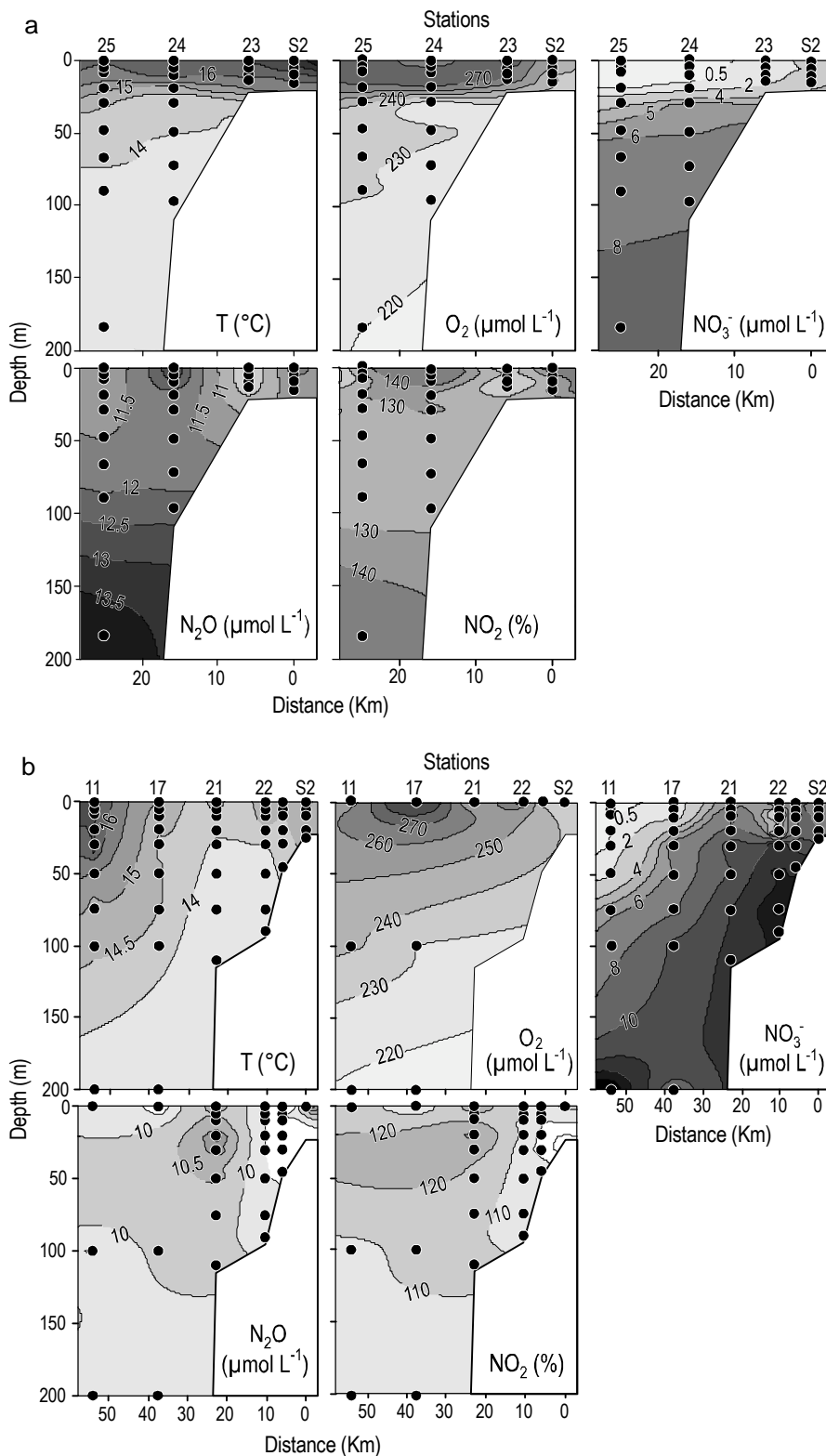
The relationship between N<sub>2</sub>O production and AOU can be used to identify the microbial source of N<sub>2</sub>O in the water column. Following the approach of Yoshinari (1976), who first showed that oceanic N<sub>2</sub>O excess (ΔN<sub>2</sub>O) was as a general rule proportional to AOU and suggested that nitrification was the main source of N<sub>2</sub>O, this technique has been routinely applied in different oceanic areas (De Wilde and Helder 1997, Oudot *et al.* 2002, Forster *et al.* 2009). Figure 5 displays the relationship between ΔN<sub>2</sub>O and AOU in our study area for all sampling depths in 2006 and 2007. In 2006 (fig. 5a), under weaker upwelling, points from the surface down to 20 m (mixed layer) were significantly correlated (table 2), the correlation accounting for 40% of the

fuerte dilución de la señal de N<sub>2</sub>O a tasas que exceden por mucho su reposición por el abasto desde aguas más profundas, tal y como se ha observado en otros sistemas (Cline *et al.* 1987).

#### Relación entre ΔN<sub>2</sub>O y consumo aparente de oxígeno

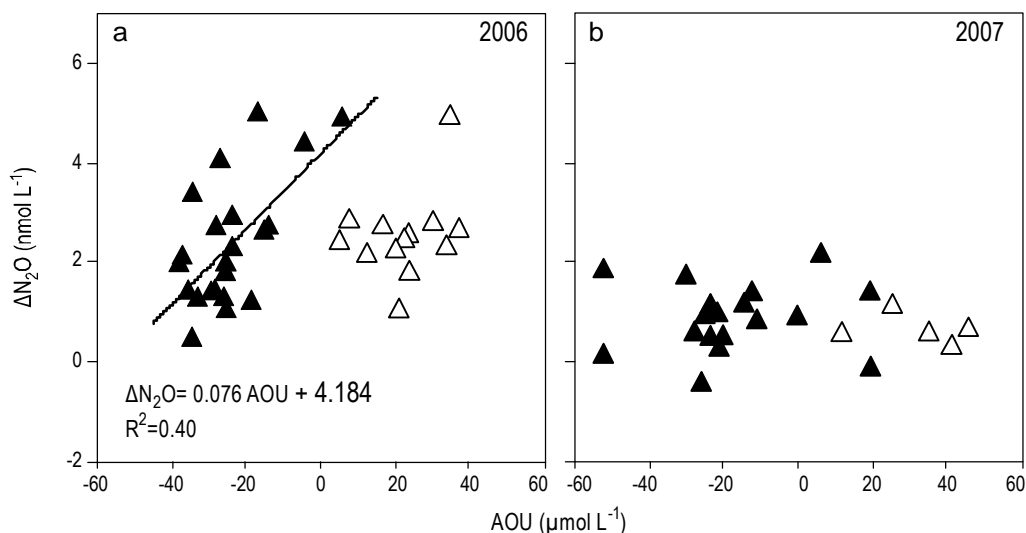
Es posible utilizar la relación entre el N<sub>2</sub>O y el CAO para identificar la fuente microbiana de N<sub>2</sub>O en la columna de agua. De acuerdo con Yoshinari (1976), quien fue el primero en mostrar que el excedente de N<sub>2</sub>O en el océano (ΔN<sub>2</sub>O) en general es proporcional al CAO y en sugerir que la nitrificación puede ser una fuente principal de ΔN<sub>2</sub>O, esta técnica ha sido aplicada de manera rutinaria en diferentes partes del océano (De Wilde y Helder 1997, Oudot *et al.* 2003, Forster *et al.* 2009). La figura 5 muestra la relación entre ΔN<sub>2</sub>O y CAO en todas las profundidades de nuestra zona de estudio en 2006 y 2007. En 2006 (fig. 5a), con surgencias más débiles, los puntos desde la superficie hasta 20 m de profundidad (capa de mezcla) estuvieron correlacionados significativamente (tabla 2), y su correlación significó 40% de la variación, lo que indica que la nitrificación contribuyó al incremento de las concentraciones de N<sub>2</sub>O en las capas superiores de la columna de agua. La proporción ΔN<sub>2</sub>O/CAO (0.076 nmol μmol<sup>-1</sup>) fue mayor que la encontrada en el Atlántico Norte y Subtropical (capa de mezcla y capas subsuperficiales) y en el océano del Sur (capa productiva) (tabla 2). No obstante, el valor es menor al observado en muchas zonas de surgencias como la costa central de Chile (0.225 nmol μmol<sup>-1</sup>) y el mar Arábigo (0.172 nmol μmol<sup>-1</sup>), probablemente como resultado de menor actividad biológica y remineralización de materia orgánica en nuestra zona de surgencias. En aguas superficiales la razón ΔN<sub>2</sub>O/CAO es modificada por la producción fotosintética de oxígeno y el intercambio gaseoso con la atmósfera, y por lo tanto su valor





**Figure 4.** Vertical profiles of temperature (T),  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $N_2O$ , and  $N_2O$  saturation from the surface down to 200 m depth in (a) May 2006 and (b) May 2007.

**Figura 4.** Perfiles verticales de temperatura (T),  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $N_2O$ , y saturación de  $N_2O$  de la superficie hasta 200 m de profundidad en (a) mayo de 2006 y (b) mayo de 2007.



**Figure 5.** Relationship between  $\Delta N_2O$  ( $N_2O$  excess) and apparent oxygen utilization (AOU) in (a) May 2006 and (b) May 2007. ( $\blacktriangle$ ) Data from the surface down to 20 m depth; ( $\triangle$ ) data below 20 m depth.

**Figura 5.** Relación entre  $\Delta N_2O$  (exceso de  $N_2O$ ) y el consumo aparente de oxígeno (AOU) en (a) mayo de 2006 y (b) mayo de 2007. ( $\blacktriangle$ ) Datos de la superficie a 20 m de profundidad; ( $\triangle$ ) datos por debajo de la profundidad de 20 m.

**Table 2.** Regression analysis between  $\Delta N_2O$  and apparent oxygen utilization in several marine systems.

**Tabla 2.** Análisis de regresión entre  $\Delta N_2O$  y el consumo aparente de oxígeno en varios sistemas marinos.

	Slope ( $nmol \mu mol^{-1}$ )	$R^2$	$n$	Reference
Tropical Eastern Atlantic (surface mixed layer)	0.106	0.85	29	Foster <i>et al.</i> (2009)
Subtropical North Atlantic (subsurface layer)	0.047	0.86	–	Walter <i>et al.</i> (2006)
North Atlantic (surface mixed layer)	0.045	–	–	Freing <i>et al.</i> (2009)
Southern Ocean (productive layer)	0.068	0.98	–	Boontanon <i>et al.</i> (2010)
Central Chile (below mixed layer, upwelling)	0.225	–	–	Cornejo <i>et al.</i> (2006)
Arabian Sea, Somali Basin (upwelling)	0.172	0.87	51	De Wilde and Helder (1997)
Setúbal Canyon area (surface layer, upwelling)	0.076	0.40	23	This study

variation. This indicates that nitrification contributed to the increase of  $N_2O$  concentrations in the upper layers of the water column. The  $\Delta N_2O/AOU$  ratio ( $0.076 \text{ nmol } \mu mol^{-1}$ ) was higher than that found in the North and Subtropical Atlantic (mixed layer and subsurface layers) and in the Southern Ocean (productive layer) (table 2). Nevertheless, the value is lower than that observed in many upwelling areas such as central Chile ( $0.225 \text{ nmol } \mu mol^{-1}$ ) and the Arabian Sea ( $0.172 \text{ nmol } \mu mol^{-1}$ ) probably as a result of lower biological activity and remineralization of organic matter in our coastal upwelling zone. In surface waters the  $\Delta N_2O/AOU$  ratio is modified by photosynthetic oxygen production and gas exchange with the atmosphere and, therefore, its value may be compromised (De Wilde and Helder 1997). Nonetheless, more recently Yool *et al.* (2007) showed that nitrification near the surface generates a substantial fraction

puede verse alterado (De Wilde y Helder 1997). Sin embargo, más recientemente Yool *et al.* (2007) mostraron que la nitrificación cerca de la superficie genera una fracción sustancial de nitrato que es consumido por el fitoplancton oceánico, lo que apoya nuestros resultados. En contraste, los datos obtenidos por debajo de los 20 m de profundidad no revelaron una relación significativa (fig. 5a), lo que sugiere una reducción en la nitrificación en estas capas. En 2007, en condiciones de surgencias intensas, los datos fueron tomados tanto en la superficie como hasta los 200 m y  $\Delta N_2O$  no rebasó  $2.2 \text{ nmol } L^{-1}$  (fig. 5b), lo que tampoco aporta evidencias de nitrificación. Las variables ambientales que afectan las tasas de nitrificación revisadas por Ward (2000) incluyen la temperatura, la luz y la concentración del sustrato como factores potencialmente importantes. Con relación a la temperatura, en nuestra zona de estudio en 2006 y 2007 se observaron

of nitrate taken up by phytoplankton in the ocean, which gives support to our findings. In contrast, data points below 20 m depth did not reveal a significant relationship (fig. 5a), suggesting reduced nitrifying activity in these layers. In 2007, under stronger upwelling, data points were scattered either at the surface or down to 200 m and  $\Delta N_2O$  did not surpass  $2.2 \text{ nmol L}^{-1}$  (fig. 5b), which also does not provide evidence of nitrifying activity. The environmental variables that affect nitrification rates reviewed by Ward (2000) include temperature, light, and substrate concentration as potentially important factors. Concerning temperature, similar values were observed in 2006 and 2007 in our study area and were not likely to inhibit nitrification in 2007. With respect to the substrate, ammonium concentrations did not vary significantly from 2006 to 2007 (values not shown) and did not decrease below  $0.15 \text{ }\mu\text{M}$ , the half saturation constant of nitrification bacteria in the environment (Hashimoto *et al.* 1983). These factors were probably of minor importance in depressing nitrification in 2007. Otherwise, according to Pushon and Moore (2004a), ammonium oxidation appeared to be inhibited by mixing, and nitrification was suppressed during periods of intense deep-water mixing. The same authors (Pushon and Moore 2004b) stated that in the shallow-water column it can be complicated resolving the relative contributions of different processes to the net observed  $N_2O$  levels due to dispersal of water column  $N_2O$  across the sea-air interface. Similarly, in our study area the water column mixing conditions observed during the strong 2007 upwelling event may have led to lower  $N_2O$  levels, being impossible to disentangle nitrifying activity from our data.

### $N_2O$ flux across the air-sea interface

The empirical relationships of Liss and Merlivat (LM86) and Wanninkhof (W92), used to calculate  $N_2O$  air-sea fluxes, are considered to provide the lower and upper boundaries of flux estimates. Figure 6 shows the  $N_2O$  fluxes and averaged wind speeds from stations of selected transects (fig. 1). It can be observed that in May 2007,  $N_2O$  emissions were higher than in May 2006 and varied greatly between stations. In this last year values did not surpass  $1.8 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  in the selected transects, while in May 2007 maximum emission reached a value of  $15 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . The higher wind speeds observed in 2007 (fig. 6) led to the enhancement of gas transfer velocity over the air-sea boundary. According to the criterion proposed by Paulmier *et al.* (2008), based on the comparison with the fluxes reported out of OMZ regions, this last exchange value can be considered high ( $>8.1 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). It is also higher than the values reported for CNRY (Forster *et al.* 2009), but much lower than those reported for other more intense upwelling areas (table 1).

Figure 7 shows the variability of  $N_2O$  fluxes (W92) at all individual stations over the study area in both years. Highest emissions ( $4\text{--}6 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  in 2006 and  $4\text{--}15 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$

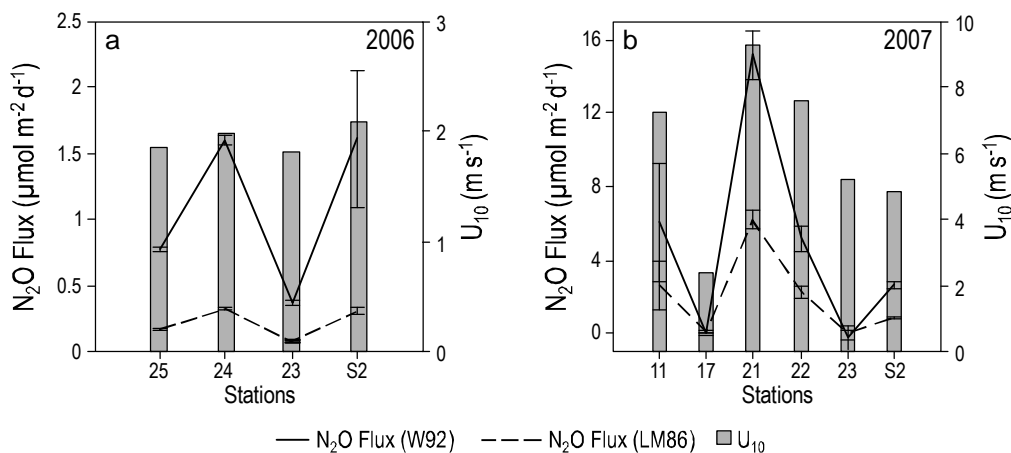
valores similares que parecieron no inhibir la nitrificación en 2007. Con respecto al sustrato, las concentraciones de amonio no variaron significativamente de 2006 a 2007 (valores no mostrados) y no disminuyeron por debajo de  $0.15 \text{ }\mu\text{M}$ , que es la mitad de la constante de saturación de las bacterias nitrificantes en el ambiente (Hashimoto *et al.* 1983). Probablemente estos factores fueron de menor importancia en la disminución de la nitrificación en 2007. O bien, de acuerdo con Pushon y Moore (2004a), la oxidación del amonio pareció ser inhibida por la mezcla, y la nitrificación suprimida durante periodos de intensa mezcla a profundidad. Estos mismos autores (Pushon y Moore 2004b) mencionan que en columnas de agua somera puede ser complicado determinar las contribuciones relativas de los diferentes procesos a los niveles netos de  $N_2O$  observados debido a la dispersión del  $N_2O$  de la propia columna a través de la interfase océano atmósfera. De manera similar, en nuestra zona de estudio las condiciones de mezcla de la columna de agua observadas durante el evento de surgencias intenso pueden haber llevado a menores niveles de  $N_2O$ , aunque resulta imposible discriminar la actividad nitrificadora de nuestros datos.

### Flujo de $N_2O$ a través de la interfase océano-atmósfera

Se considera que las relaciones empíricas de Liss y Merlivat (LM86) y Wanninkhof (W92) usadas para calcular los flujos océano-atmósfera de  $N_2O$  proporcionan los límites inferior y superior de los flujos estimados. La figura 6 muestra los flujos de  $N_2O$  y las velocidades medias del viento de las estaciones en los transectos seleccionados (fig. 1). Se puede observar que en mayo de 2007 las emisiones de  $N_2O$  fueron mayores que en 2006 y variaron mucho entre estaciones. En 2006 los valores no rebasaron  $1.8 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en los transectos seleccionados, mientras que en mayo de 2007 la emisión máxima alcanzó un valor de  $15 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Las mayores velocidades de viento observadas en 2007 (fig. 6) condujeron a un incremento en las velocidades de intercambio gaseoso en la interfase océano-atmósfera. De acuerdo con el criterio propuesto por Paulmier *et al.* (2008), basado en la comparación con los flujos reportados fuera de las regiones con ZMO, este último valor de intercambio puede considerarse alto ( $>8.1 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). También es mayor a los valores reportados para la Provincia Costera Oriental de Canarias (Forster *et al.* 2009), pero mucho menor que los reportados para otras zonas con surgencias más intensas (tabla 1).

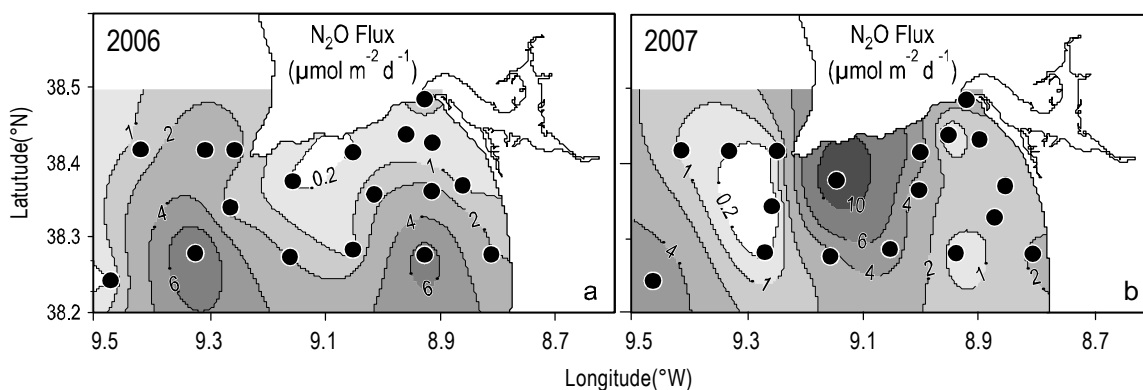
La figura 7 muestra la variabilidad de los flujos de  $N_2O$  (W92) en todas las estaciones a lo largo de la zona de estudio en ambos años. Las mayores emisiones ( $4\text{--}6 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en 2006 y  $4\text{--}15 \text{ }\mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en 2007) coinciden aproximadamente con las mayores saturaciones de  $N_2O$  de cada año.

Considerando 144 días (de abril a septiembre) como la media anual de días con condiciones favorables a las surgencias a lo largo de la costa occidental de la Península Ibérica



**Figure 6.** Air-sea  $N_2O$  fluxes ( $\pm 1$  SD) (solid line: W92; dotted line: LM86) and wind speed at 10 m height ( $U_{10}$ , bars) in (a) May 2006 and (b) May 2007. Note the different scales used.

**Figura 6.** Flujos de  $N_2O$  océano-atmósfera ( $\pm 1$  DE) (línea sólida: W92; línea punteada: LM86) y velocidad del viento a 10 m de altura ( $U_{10}$ , barras) en (a) mayo de 2006 y (b) mayo de 2007. Nótese las diferentes escalas utilizadas.



**Figure 7.** Horizontal distributions of air-sea  $N_2O$  fluxes (W92) in (a) May 2006 and (b) May 2007.

**Figura 7.** Distribuciones horizontales de los flujos de  $N_2O$  océano-atmósfera (W92) en (a) mayo de 2006 y (b) mayo de 2007.

in 2007) match approximately the highest  $N_2O$  saturations in each year.

Considering 144 days (from April to September) as the mean of days per year under upwelling-favorable conditions along the west coast of the Iberian Peninsula (Alvarez *et al.* 2011) and an area of upwelling incidence of 22,050 km<sup>2</sup>, which corresponds to an approximate 0.5° × 0.5° grid extending along the Portuguese shoreline of colder water (sea surface temperature < 16.5 °C), and assuming a mean  $N_2O$  flux ranging from 0.82 ± 1.30 µmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (LM86) to 2.30 ± 3.08 µmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (W92) from the study area, we extrapolate an emission between 0.04 and 0.102 Gg N yr<sup>-1</sup> for the Portuguese upwelling area. This is one order of magnitude lower than that estimated for the upwelling area off Mauritania (16°–21° N, 1.0 Gg N yr<sup>-1</sup>) (Wittke *et al.* 2010) and much lower than the values reported from other major upwelling regions such as the Arabian Sea (46 Gg N yr<sup>-1</sup>) and

(Alvarez *et al.* 2012) y un área de incidencia de las surgencias de 22,050 km<sup>2</sup>, que corresponde a una malla de 0.5° × 0.5° que se extiende a lo largo de las costas portuguesas con aguas más frías (temperatura superficial del mar < 16.5 °C), y suponiendo un flujo medio de  $N_2O$  de 0.82 ± 1.30 µmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (LM86) a 2.30 ± 3.08 µmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (W92) en el área de estudio, se estimó una emisión entre 0.04 y 0.102 Gg N año<sup>-1</sup> para la zona portuguesa de surgencias. Esto es un orden de magnitud menor que lo estimado para la zona de surgencias frente a Mauritania (16°–21° N, 1.0 Gg N año<sup>-1</sup>) (Wittke *et al.* 2010) y mucho menor que los valores reportados para otras regiones de importantes surgencias como el mar Arábigo (46 Gg N año<sup>-1</sup>) y el Pacífico (119.1 Gg N<sub>2</sub>O-N año<sup>-1</sup>) (Nevison *et al.* 2004), lo que indica que las emisiones de  $N_2O$  de la costa portuguesa durante las surgencias representan una fuente poco importante de  $N_2O$  a la atmósfera (0.02–0.05%) comparadas con otras regiones de surgencias costeras.

Pacific (119.1 Gg N<sub>2</sub>O-N yr<sup>-1</sup>) (Nevison *et al.* 2004). This indicates that N<sub>2</sub>O emissions from the Portuguese coast during upwelling represent a minor source of atmospheric N<sub>2</sub>O (0.02–0.05%) when compared with other coastal upwelling regions.

## CONCLUSIONS

Our study reveals that under different upwelling intensities, N<sub>2</sub>O levels and fluxes exhibit a considerable variability in Setúbal Bay. Lower N<sub>2</sub>O concentrations were measured during stronger upwelling, suggesting that N<sub>2</sub>O distribution is controlled by a more rapid gas emission to the atmosphere compared with N<sub>2</sub>O replenishment from deeper waters. Under weaker upwelling the higher N<sub>2</sub>O levels detected may be accounted for by nitrification occurring mainly in the mixed layer, besides the transport from deeper layers. Seawater was, in general, supersaturated with N<sub>2</sub>O, indicating that the area represents an atmospheric source during upwelling, and maximum N<sub>2</sub>O emission (15 μmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) was registered under stronger upwelling.

The total emission from the Portuguese coastal upwelling, extrapolated from data obtained in our study area, indicates a minor contribution to the atmospheric N<sub>2</sub>O budget.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work was partially funded by the European Union, under project P.O.MARE “Caracterização Ecológica da Zona Costeira” (contract No. 22-05-01-FDR-00015). The first author acknowledges funding from the Portuguese Foundation for Science and Technology (Fundação para a Ciência e Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; contract SFRH/BD/28569/06). The authors thank the crew of R/V *Noruega* for work at sea, C Araújo for laboratory assistance, and two anonymous reviewers for helpful suggestions that greatly contributed to improve this paper.

## REFERENCES

- Alvarez I, Gomes-Gesteira M, de Castro M, Lorenzo MN, Crespo AJC, Dias JM. 2011. Comparative analysis of upwelling influence between the western and northern coast of the Iberian Peninsula. *Cont. Shelf Res.* 31: 388–399, doi: 10.1016/j.ecss.2009.02.023.
- Aminot A, Chaussepied M. 1983. *Manuel des Analyses Chimiques en Milieu Marin*. Centre National pour l'Exploitation des Océans (CNEXO), Brest, France, 395 pp.
- Bakun A. 1973. Coastal upwelling indices, west coast of North America, 1946-71. US Dept. of Commerce, NOAA Tech. Rep., NMFS SSRF-671, 103 pp.
- Bange HW. 2006. New directions: The importance of the oceanic nitrous oxide emissions. *Atmos. Environ.* 40: 198–199, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.09.030.
- Bange HW, Rapsomanikis S, Andreae MO. 1996. Nitrous oxide in coastal waters. *Global Biogeochem. Cycles* 10: 197–207.
- Barnes J, Upstill-Goddard RC. 2011. N<sub>2</sub>O seasonal distributions and air-sea exchange in UK estuaries: Implications for the

## CONCLUSIONES

El presente estudio revela que bajo diferentes intensidades de surgencia, los niveles y flujos de N<sub>2</sub>O muestran una considerable variabilidad en la bahía de Setúbal. Las menores concentraciones de N<sub>2</sub>O que se midieron durante las surgencias más intensas sugieren que la distribución de N<sub>2</sub>O está controlada por una más rápida emisión de gas a la atmósfera comparada con el reabastecimiento de N<sub>2</sub>O desde aguas profundas. Con surgencias más débiles, los mayores niveles de N<sub>2</sub>O detectados pueden atribuirse a la nitrificación que ocurre principalmente en la capa de mezcla, además del transporte desde capas más profundas. En general el agua de mar se encontró sobresaturada en N<sub>2</sub>O, lo que indica que la zona representa una fuente atmosférica durante las surgencias, y la máxima emisión de N<sub>2</sub>O (15 μmol m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) se registró durante surgencias más intensas.

La emisión total de las surgencias costeras portuguesas extrapoladas de los datos obtenidos en este estudio indican una contribución menor al balance atmosférico de N<sub>2</sub>O.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado parcialmente por la Unión Europea como parte del proyecto P.O.MARE “Caracterização Ecológica da Zona Costeira” (contrato No. 22-05-01-FDR-00015). El primer autor agradece el financiamiento de la Fundación Portuguesa para la Ciencia y la Tecnología (Fundação para a Ciência e Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, contrato SFRH/BD/28569/06). Los autores agradecen a la tripulación del B/O *Noruega* por su trabajo en altamar, y a C Araújo por su ayuda en el laboratorio. También se agradece a dos revisores anónimos por sus sugerencias que contribuyeron en gran medida a mejorar este artículo.

Traducido al español por Manuel Gardea-Ojeda.

- tropospheric N<sub>2</sub>O source from European coastal waters. *J. Geophys. Res.* 116, G01006, doi:10.1029/2009JG001156.
- Boontanon N, Watanabe S, Odate T, Yoshida N. 2010. Production and consumption mechanisms of N<sub>2</sub>O in the Southern Ocean revealed from its isotopomer ratios. *Biogeosciences Discuss.* 7: 7821–7848, doi:10.5194/bgd-7-7821-2010.
- Cline JD, Wisegarver DP, Kelly-Hansen K. 1987. Nitrous oxide and vertical mixing in the equatorial Pacific during the 1982–1983 El Niño. *Deep-Sea Res.* 34: 857–873.
- Cornejo M, Farias L, Paulmier A. 2006. Temporal variability in N<sub>2</sub>O water content and its air-sea exchange in an upwelling area off central Chile (36°S). *Mar. Chem.* 101: 85–94.
- De Wilde HPJ, Helder W. 1997. Nitrous oxide in the Somali Basin: The role of upwelling. *Deep-Sea Res.* 44: 1319–1340.
- Fiúza AFG. 1983. Upwelling patterns off Portugal. In: Suess E, Thiede J (eds.), *Coastal Upwelling: Its Sediment Record*. Part A. Nato Conference Series IV, Marine Sciences. Plenum Press, New York, pp. 85–98.
- Forster G, Upstill-Goddard RC, Gist N, Robinson C, Uher G, Woodward EMS. 2009. Nitrous oxide and methane in the

- Atlantic Ocean between 50°N and 52°S: Latitudinal distribution and sea-to-air flux. *Deep-Sea Res. II*. 56: 964-976, doi: 10.1016/j.dsr2.2008.12.002.
- Forster P, Ramaswamy V, Artaxo P, Bernsten T, Betts R, Fahey DW, Haywood J, Lean J, Lowe DC, Myhre G, Nganga J, Prinn R, Raga G, Schulz M, Van Dorland R. 2007. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In: Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt KB, Tignor M, Miller HL (eds.), *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 747–845.
- Freing A, Wallace DWR, Tanhua T, Walter S, Bange HW. 2009. North Atlantic production of nitrous oxide in the context of changing atmospheric levels. *Global Biogeochem. Cycles* 23, GB4015, doi:10.1029/2009GB003472.
- García R, Thomsen L, de Stigter HC, Epping E, Soetaert K, Koning E, de Jesus Mendes PA. 2010. Sediment bioavailable organic matter, deposition rates and mixing intensity in the Setúbal-Lisbon canyon and adjacent slope (Western Iberian Margin). *Deep-Sea Res. I* 57: 1012–1026, doi:10.1016/j.dsr.2010.03.013.
- Hartman B, Hammond D. 1985. Gas exchange in San Francisco Bay. *Hydrobiologia* 129: 59–68.
- Hashimoto LK, Kaplan WA, Wofsy SC. 1983. Transformations of fixed nitrogen and N<sub>2</sub>O in the Cariaco Trench. *Deep-Sea Res. I* 30: 575–590.
- Houghton JT, Meira Filho LG, Callander BA, Harris N, Kattenberg A, Maskell K (eds.). 1996. *Climate Change 1995. The Science of Climate Change. Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, 572 pp.
- Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica. 2006. *Boletim Meteorológico Diário*, Portugal.
- Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica. 2007. *Boletim Meteorológico Diário*, Portugal.
- IPCC. 2007. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt KB, Tignor M, Miller HL (eds.). Cambridge University Press, Cambridge, 996 pp.
- Lastras G, Arzola RG, Masson DG, Wynn RB, Huvenne VAI, Hühnerbach V, Canals M. 2009. Geomorphology and sedimentary features in the central Portuguese submarine canyons, Western Iberian Margin. *Geomorphology* 103: 310–329, doi:10.1016/j.geomorph.2008.06.013.
- Liss PS, Merlivat L. 1986. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: Buat-Menard P (ed.), *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. D. Reidel, Dordrecht, pp. 113–127.
- Naqvi SWA, Jayakumar DA, Narvekar PV, Naik H, Sarma VVSS, D'Souza W, Joseph S, George MD. 2000. Increased marine production of N<sub>2</sub>O due to intensifying anoxia on the Indian continental shelf. *Nature* 408: 346–349.
- Naqvi SWA, Bange HW, Gibb SW, Goyet C, Hatton AD, Upstill-Goddard R. 2005. Biogeochemical ocean-atmosphere transfers in the Arabian Sea. *Prog. Oceanogr.* 65: 116–144, doi: 10.1016/j.pcean.2005.03.005.
- Nevison CD, Lueker TJ, Weiss RF. 2004. Quantifying the nitrous oxide source from coastal upwelling. *Global Biogeochem. Cycles* 18, GB1018, doi: 10.1029/2003GB002110.
- Oudot C, Andrieu C, Montel Y. 1990. Nitrous oxide production in the Tropical Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* 37: 183–202.
- Oudot C, Philippe JB, Fourré, Mormiche C, Guevel M, Ternon JF, Le Corre C. 2002. Transatlantic equatorial distribution of nitrous oxide and methane. *Deep-Sea Res. I* 49: 1175–1193.
- Paulmier A, Ruiz-Pino D, Garçon V. 2008. The oxygen minimum zone (OMZ) off Chile as intense source of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O. *Cont. Shelf Res.* 28: 2746–2756, doi:10.1016/j.csr.2008.09.012.
- Peliz A, Fúza AFG. 1999. Spatial and temporal variability of CZCS-derived phytoplankton pigment concentrations off the western Iberian Peninsula. *Int. J. Remote Sens.* 20: 1363–1403.
- Pond S. 1975. The exchanges of momentum, heat and moisture at the ocean-atmosphere interface. In: *Numerical Models of Ocean Circulation. Proceedings of the Symposium*. National Academy of Sciences, Washington DC, pp. 26–28.
- Pushon S, Moore RM. 2004a. Nitrous oxide production and consumption in a eutrophic coastal embayment. *Mar. Chem.* 91: 37–51.
- Pushon S, Moore RM. 2004b. A stable isotope technique for measuring production and consumption rates of nitrous oxide in coastal waters. *Mar. Chem.* 89: 159–168.
- Rhee TS. 2000. The process of air-water gas exchange and its application. PhD thesis, Texas A&M University, 272 pp.
- Seitzinger SP, Kroeze C, Styles RV. 2000. Global distribution of N<sub>2</sub>O emissions from aquatic systems: Natural emissions and anthropogenic effects. *Chemosphere: Global Change Sci.* 2: 267–279.
- Walter S, Bange HW, Breitenbach U, Wallace, DWR. 2006. Nitrous oxide in the North Atlantic Ocean. *Biogeosciences* 3: 607–619.
- Wanninkhof R. 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res. C* 97: 7373–7382.
- Ward BB. 2000. Nitrification and the marine nitrogen cycle. In: Kirchman DL (ed.), *Microbial Ecology of the Ocean*. Wiley-Liss, New York, pp. 427–453.
- Waterhouse AF, Allen SE, Bowie AW. 2009. Upwelling flow dynamics in long canyons at low Rossby number. *J. Geophys. Res.* 114, C05004, doi: 10.1029/2008JC004956.
- Weiss RF. 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon on water and seawater. *Deep-Sea Res. I* 17: 721–735.
- Weiss RF, Price BA. 1980. Nitrous oxide solubility in water and seawater. *Mar. Chem.* 8: 347–359.
- Weiss RF, Van Woy FA, Salameh PK. 1992. Surface water and atmospheric carbon dioxide and nitrous oxide observations by shipboard automated gas chromatography: Results from expeditions between 1977 and 1990. *Scripps Institute of Oceanography Reference* 92–11. ORNL/CDIAC-59, NDP-044. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 144 pp.
- Wittke F, Kock A, Bange HW. 2010. Nitrous oxide emissions from the upwelling area off Mauritania (NW Africa). *Geophys. Res. Lett.* 37, L12601, doi: 10.1029/2010GL042442.
- Yool A, Martin AP, Fernández C, Clark DR. 2007. The significance of nitrification for oceanic new production. *Nature* 447: 999–1002, doi:10.1038/nature05885.
- Yoshinari T. 1976. Nitrous oxide in the sea. *Mar. Chem.* 4: 189–202.
- Zhang J, Gilbert D, Gooday AJ, Levin L, Naqvi SWA, Middelburg JJ, Scranton M, Ekau W, Peña A, Dewitte B, Oguz T, Monteiro PMS, Urban E, Rabalais NN, Ittekkot V, Kemp WM, Ulloa O, Elmgren R, Escobar-Briones E, Van der Plas AK. 2010. Natural and human-induced hypoxia and consequences for coastal areas: Synthesis and future development. *Biogeosciences* 7: 1443–1467, doi: 10.5194/bg-7-1443-2010.

*Received in May 2010,  
received in revised form March 2011,  
accepted April 2011.*