DETERMINACION DEL OXIGENO EN EL AGUA DE MAR

REGINA CUBILLOS MOVA

SUMARIO:	Pá	g.
 Generalidades Determinación del Óxígeno Determinaciones realizadas en Montemar 		50 `
Besultados obtenidos Bibliografía		53

1.—Generalidades.—En el futuro, el objeto de las publicaciones químicas que aparezcan en la Revista de Biologia Marina, será dar a conocer las diversas técnicas ensayadas en nuestro laboratorio. Además, se publicarán los resultados que de ellas se obtengan, y que podrían servir para posteriores trabajos sobre la misma materia, o bien para cooperar a otros estudios relacionados con aquellas investigaciones.

Dada la importancia fundamental del O₂ para la vida, es de sumo interés precisar su cantidad en el agua de mar, para poder conocer el valor cuantitativo de este factor en el medio en que viven los vegetales y animales marinos, y de cuya riqueza dependen la intensidad y abundancia de la vida.

El $\rm O_2$ del agua de mar deriva en su mayor parte del aire, por lo que va acompañado de los gases que integran normalmente dicha mezcla. Como el Oxígeno es más soluble en el agua que el Nitrógeno, se encuentra en mayor proporción que en el aire. Es sabido que 100 partes de aire contienen 78 de Nitrógeno y 21 de Oxígeno, aproximadamente. En el aire absorbido por el agua la proporción es de 64% de N y 34% de O, en otros términos, mientras en el aire hay 210 cc. de $\rm O_8$ por litro, en el agua de mar hay sólo 9 cc., tomada en cuenta la cantidad de aire disuelto.

El volumen de oxígeno en el agua de mar es más o menos de 25 a 30 veces inferior al volumen del mismo elemento en el aire.

El O₂ se disuelve en el agua por simple absorción debida a la diferencia de tensión. Esta absorción se acentúa con el oleaje que remueve el agua y pone nuevas capas en contacto con el

aire, lo que favorece el proceso de difusión. Por lo tanto, la oxigenación está en razón directa de la agitación del mar. También la riqueza en O_2 del agua está relacionada con la salinidad; pero en este caso la proporción de O_2 disuelto está en razón inversa: a mayor salinidad corresponde menor cantidad de O_2 , pues el agua con sales disueltas se satura con menor cantidad de O_2 . El agua dulce puede, por lo tanto, absorber mayor cantidad, y esto constituye una ventaja para los animales que viven en este biociclo; pero, ella se compensa con una relativa dificultad, de los animales de agua dulce, para eliminar el CO_2 ; en cambio, los animales marinos lo eliminan con mayor facilidad, a causa de los carbonatos disueltos en el agua.

Otro factor que influye en la absorción del ${\rm O_2}$ por el agua, es la temperatura. A mayor temperatura corresponde una más débil saturación. Por esta causa en los mares abiertos la riqueza de este gas decrece desde los polos al ecuador. Sin embargo, este factor no actúa tan considerablemente como la salinidad.

El siguiente cuadro expresa, en cm.³, el volumen de $\rm O_2$ disuelto en el agua a diversas temperatura y salinidad.

Cuadro N.º 1

	Gramos de sales por litro	00	100	200	300
0	(agua destilada)	10,30	8,00	6,40	5,40
10		9,13	7,19	5,95	5,01
35	agua de mar	8,08	6,44	5,38	4,52

(Tomado de Paul Portier. «Physiologie des animaux marins»).

Talvez uno de los factores que mayor importancia tiene en el suministro del O₂ al agua de mar es la presencia de vegetales —algas macroscópicas y microscópicas—, que en el proceso de asimilación eliminan oxígeno, y contribuyen, en relación directa con la iluminación, a oxigenar el agua de mar. Es por esta causa que podemos determinar mayor cantidad de este gas en la superficie del agua, pues los vegetales sólo viven hasta donde alcanza la luz. La temperatura, salinidad y oxígeno disminuyen a medida que se avanza a las capas inferiores, conforme puede verse en los cuadros N.º 2 y 3, que corresponden a investigaciones realizadas en el Océano Atlántico.

Cuadro N.º 2

Marzo 12-1935

a 50° 27,5' N.; 14,5 W.

		•	
Profundidad	•C	8 %	O ₂
2.000	3,32	34,92	6,30
2.500	3.22	34.93	6.26
3.000	2.97	34.93	6.17
3.500	2.63	34.95	6.28
4.000	2.38	34.95	6.34
5.000			

(Tomado de Sverdrup «Oceanography for Meteorologists». Pág. 212).

Una pequeña cantidad de O_2 del agua de mar deriva de la descomposición de los organismos; O_2 de este origen es el que se encuentra en las aguas profundas, lo que puede verse en el cuadro N_2 3.

Cuadro N.º 3

Abril 19-1932

a 33° 19' N.; 68° 18' W

Profundidad	. •C	S %00	O ₂
2.000	3.62	34.97	6.08
2.500	3.37	34.97	6.04
3.000	2.95	34.95	5.99
3.500	2.61	34,94	6,03
4.000	2.45	34.92	6.06
5.000	2.54	34.90	5.88

(Tomado de Sverdrup «Oceanography for Meteorologists». Pág. 212).

Si imaginásemos un corte vertical en los mares abiertos encontraríamos tres capas bien definidas: primero una superficial que llega hasta 600 metros, en la que el agua sería rica en

oxígeno, pero con una paulatina disminución hacia la profundidad, por la reducción progresiva de la luz y de los movimientos del agua. Desde los 600 metros hacia abajo, se notaría un progresivo aumento de O₂, que tendría como causa las corrientes submarinas y la descomposición de los organismos muertos. En los mares cerrados, y en las cubetas abisales de los grandes océanos, en cambio, no se observaría esto, sino una disminución paulatina del O, disuelto, desde la superficie al fondo. En el Mar Negro, por ejemplo, donde la circulación vertical casi no se produce, no hay oxígeno en las capas profundas y en cambio hay H_oS debido a la descomposición orgánica y a la inmovilidad del agua. En el Mediterráneo oriental las capas más profundas carecen de O₂, pero hay una gran cantidad de anhidrido carbónico. En tales condiciones la vida es extraordinariamente pobre. Lo mismo sucede en las profundidades del Báltico, y en algunos fiordos noruegos.

La determinación del O₂ tiene gran importancia en las investigaciones de biología marina. La intensidad del metabolismo se mide, como es sabido, por el consumo de este gas y la eliminación de CO₂, pues el consumo del O₂ está en relación directa con la intensidad del metabolismo, que depende de la temperatura, como lo demuestra el cuadro siguiente.

Cuadro N.º 4

Medida de la absorción	Temperatura °C							
del oxígeno	10°	120	140	160	180	200	220	240
Beroe ovata	0,40	0,58	0,78	1,00	1,23	1,47	1,75	2,04
Amphioxus lanceolatus	0,58	0,72	0,86	1,00	1,14	1,28	i,42	1,56

(Según Vernon, tomado de H. W. Harvey «Biological chemistry and Physics of Sea Water»).

Los primeros que hicieron estudios cuantitativos sobre el consumo de O₂ en los animales acuáticos fueron Provençal y Humboldt (1809); para ello colocaron peces, por un tiempo dado, en campanas llenas de agua, en las que habían determinado previamente la cantidad de aire disuelto. Después las invertían sobre mercurio, y finalmente determinaban el aire restante y el anhidrido carbónico.

Trabajos semejantes hicieron Gréhant (1869-1872), y Quinquad (1873). Las más recientes investigaciones al respecto son las de Gardner y colaboradores (1914-1923); de Legendre (1925) y de Heys (1930).

Hemos formulado los breves datos precedentes para recalcar la necesidad de estudiar la riqueza de O2 en nuestras aguas, ya que no hay observaciones sobre esta materia en el Océano Pacífico Sur, salvo muy pocas hechas en el barco laboratorio norteamericano «Carnegie». En 1933, durante la expedición del «William Scoresby» para el estudio de la Corriente del Perú, se hizo determinaciones de O2, pero los resultados no han sido publicados. En el informe de E. R. Günther sobre estas investigaciones, que es el trabajo oceanográfico más completo referente a nuestros mares, no hay indicaciones sobre O, en cambio, las hay sobre sallnidad, fosfatos y temperatura.

2. Determinación del Oxígeno. Uno de los primeros problemas que nos preocupó al iniciar nuestras actividades en el laboratorio químico de la Estación de Biología Marina, fué determinar la cantidad de O2 disuelto en el agua de mar, pues deseábamos hacer un estudio para conocer este coeficiente de tanta importancia para la biología de nuestro mar, ya que la mayor o menor riqueza de especies animales depende, como hemos dicho, de la proporción de O. disuelto.

Hay varios métodos para dosificar el O, disuelto en el agua de mar, entre otros los de Peterson, 1894; de Knudsen, 1899; de Ruppin, 1903; de fox 1905; Krog 1908; pero el más sencillo e importante, a pesar de ser uno de los más antiguos, es sin udda el Método de Winkler publicado en 1888 en «Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft». Este método es el más apropiado a las condiciones y necesidades de nuestro laboratorio. Desde luego, no se necesitan aparatos costosos ni reactivos de difícil adquisición, y es preferible por su facilidad y rapidez, y por la posibilidad de conservar largo tiempo las muestras, sin que se produzcan alteraciones químicas ulteriores en ellas.

Su valor ha sido juzgado prácticamente por numerosos investigadores que han precisado las instrucciones para su ejecución, considerándolo como el más exacto y seguro de todos los métodos empleados con este objeto. Por esta razón N. Bjerrum, a petición de Knudsen, hizo en 1904, una serie de investigaciones a fin de formular un procedimiento bien definido.

En nuestro laboratorio nos hemos visto obligados a simplificar el instrumental de acuerdo con los medios de que disponemos. El instrumental requerido está formado principalmente por frascos especiales de cierre hermético, y por pipetas graduadas de acuerdo con las necesidades del método, que hemos sustituído por pipetas corrientes, y por frascos de tapón esmerilado, cuidando sólo que cerrasen bien.

a) Teoría y fundamentos del método de Winkler. El proceso se inicia al agregar una sal manganosa que reacciona con el

hidróxido de sodio yodurado, formando hidróxido manganoso que es muy inestable, y en presencia del O2 disuelto se convierte en H₂ Mn O₂. Conforme a lo explicado anteriormente, los fundamentos de

este método pueden resumirse en los puntos siguientes: 1.º-Fijación del hidróxido manganoso en la muestra, me-

diante la sosa cáustica yodurada. 2.º-Oxidación del hidróxido manganoso en presencia del O.

disuelto y transformación en Ho Mn O3. 3.º-El ácido manganoso, bajo la acción del HCl concentrado, deja Cl. libre que actúa sobre el KI liberando, I. que se

titula por yodometria, mediante el tiosulfato 0,01 N.

Las reacciones químicas que se verifican en el seno de la muestra al agregar los reactivos, han sido interpretadas de varias maneras por los diversos autores, así E. Wagler y G. Bini aceptan la oxidación del Mn (OH), hasta Mn (OH), que en presencia de HCl forma Mn Cl₃, éste con KI da como resultado Mn Clo más KCl dejando Io libre.

J. Tillmans explica el proceso, admitiendo que el Mn (OH), se oxida con el O, disuelto hasta Mn (OH)4, después éste tratado por HCl se transforma en Mn Cl, más agua, que se descompone formando Mn Cl2 más Cl2 que ataca al Kl en una última reacción, dejando I2 libre.

Otros autores, como Ipiens, creen que el Mn (OH), en presencia del O, disuelto se oxida transformándose en Mn O, más H₂O; después el Mn O₂ con HCl, da Mn Cl₂, que actúa con el Kl.

dejando I, en libertad. Basándonos en todas estas opiniones, y especialmente en las de Treadwell, de G. Charlot y D. Bézier y de otros, damos la siguiente ecuación en fases, acerca de la oxidación que se verificaría en la muestra:

 $Mn Cl_2 + Na OH + O_2 + HCl + Kl =$.1.ª fase: $2 \text{ Mn Cl}_2 + 4 \text{ Na OH} = 2 \text{ Mn (OH)}_2 + 4 \text{ Na Cl}$

 $2 \text{ Mn } (OH)_2 + O_9 = 2 \text{ H}_9 \text{ Mn } O_3$ 2.a 3.a

 $2 H_2 Mn O_3 + 8 HCl = 2 Mn Cl_2 + 6 H_2O + 2 Cl_2$ 4.a 4 KI + 2 Cl. $=4 \text{ KCl} + 2 \text{ I}_{\bullet}$

 $2 \text{ Mn Cl}_2 + 4 \text{ Na OH} + O_2 + 8 \text{ HCl} + 4 \text{ KI} =$ $2 \text{ Mn Cl}_2 + 4 \text{ KCI} + 4 \text{ Na Cl} + 6 \text{ H}_2 \text{ O} + 2 \text{ I}_2$

- b) Soluciones empleadas.—Todos los reactivos empleados deben ser pro-análisis, pues la presencia de nitritos modifica los resultados finales.
 - 1.ª solución de soda cáustica yodurada,
 - 2.a ,, cloruro manganoso (Mn Cl₂ . H₂O),
 - 3.a " hiposulfito de sodio n/100.
 - 4.ª ácido clorhídrico concentrado.
 - 5.ª solución de dicromato de potasio n/10,

6.a , hervida de almidón. Merece indicarse la preparación de dos de estas soluciones:

1.º—Solución de cloruro manganoso: Se pesan 40 grs. de sal cristalizada, y se diluyen en agua destilada hasta completar 100 cc. Se agregan 5 cc. de HCl para que no se enturbie. Se guarda en frasco oscuro pues se descompone con la luz.

2.º—Solución de hidróxido de sodio yodurado: Se disuelven 36 grs. de NaOH en agua destilada y se diluye hasta completar 100 cc. A la solución se agregan en seguida 10 grs. de KI se recomienda conservarla en frasco y lugar oscuros.

c) Modo de operar.— 1.º—Las muestras se toman en frascos de cierre hermético y de volumen conocido; que para eliminar las burbujas de aire, se mantienen sumergidos un momento en el agua de mar investigada.

2.º—Una vez eliminadas las burbujas, los frascos se extraen del agua y se agrega a cada uno de ellos 0,5 cc. de solución de Mn Cl₂ y 1 cc. de sosa cáustica yodurada.

Las soluciones se colocan con pipetas aforadas con los volúmenes dados y se introducen hasta el fondo del frasco, evitando que lleven burbujas en su extremo.

3.º—Agregados los reactivos se tapa y se agita, breve y cuidadosamente. En estas condiciones, la muestra puede permanecer sin alterarse muchas horas y aún días.

4.º—Una vez en el laboratorio se agrega a cada frasco 3 cc. de HCl concentrado, se tapa y se agita suavemente, dejando las muestras en reposo hasta el momento de titular, trabajo que puede realizarse dos o tres horas después.

5.º—Durante el reposo de las muestras se procede a titular la solución de tiosulfato 0,1 N. que es inestable, y cambia de factor, debiendo determinarse éste inmediatamente en cada oportunidad, a continuación se diluye en nueve partes de agua destilada para obtener la solución 0,01 N. que se emplea en el método.

La titulación se hace con solución de dicromato potásico 0,1 N. que es inalterable y que por esto se guarda como solución

standard.

6.º-Titulación de las muestras.

ción, que es la que se produce al titular las muestras. $2 \text{ Na}_{2} \text{ S}_{2} \text{ O}_{3} + \text{ I}_{2} = 2 \text{ Na I} + \text{ Na}_{2} \text{ S}_{2} \text{ O}_{6}$

7.º-Cálculos: para esto nos basamos en la siguiente reac-

$$2 \text{ Na}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_3 + \text{ I}_2 = 2 \text{ Na I} + \text{ Na}_2 \text{ S}_2 \text{ O}$$

Razonamos de la siguiente manera: Un litro de solución normal de hiposulfito equivale a 1 átomo-gramo de yodo, o sea a 1/2 átomo-gramo de oxígeno, que es igual a 8 grs. de oxígeno, los que a 0º y 760 mm, ocupan el volumen de 5597.55 cc., o sea la cuarta parte del volumen de la molécula-gramo.

Un litro de solución 0,01 N. de tiosulfato equivaldrá a la centésima parte de esta cifra, etc.

Los resultados se expresan ordinariamente en cc. por litro aunque también es corriente hacerlo indicando el tanto por mil de O. disuelto.

3.-Determinaciones en Montemar.-Para nuestro trabajo, hemos tomado las muestras en las diferentes estaciones del año y en las condiciones más diversas, a fin de verificar la influencia de los diversos factores que condicionan la oxigenación del agua-Así, lo hemos hecho en días de sol ardiente y en épocas en que el plancton es riquísimo en la región; en días nublados con fotosíntesis reducida, y también en días de lluvia y viento. Además a modo de comparación se ha tomado muestras entre las rocas de la playa y en los diversos acuarios, con muchos o con pocos animales

Además hemos tenido ocasión de observar un caso curioso que se presentó en uno de los acuarios. Se mantuvo durante 15 días un ejempiar de «cabrilla» (Sebastodes chilensis Steindachner) sin renovar el agua, este pez resistió todo el tiempo sin presentar el menor síntoma de asfixia.

Hicimos determinaciones de la cantidad de O2 disuelto y encontramos un 50/00 o sea una cantidad suficiente para que pudiera mantenerse la vida. Este fenómeno al parecer raro se produjo, según lo pudimos constatar, por la presencia en las paredes del acuario de abundantes algas pequeñas y también de Diatomeas, que asimilaban en buenas condiciones, pues el acuario estaba suficientemente iluminado.

4.—Resultados obtenidos.—En el cuadro siguiente damos los términos medios de los resultados obtenidos en numerosas determinaciones realizadas en Montemar.

Cuadro No. 5

Estación Condiciones					
Primavera	Días de sol y viento	6,77			
39.	" nublados	7,4			
Verano	" de sol	8,2			
18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 18 1	, " nublados	7,8			
Invierno	" de sol	8,6			

Las cifras encontradas demuestran claramente que la mayor o menor oxigenación del agua de mar, se debe a la influencia de los factores que dimos a conocer en la primera parte de este trabajo.

Así en primavera, época de mayor desarrollo de algas, y de más abundancia de plancton en la región, la fotosíntesis se realiza con gran intensidad durante los días de sol ardiente, originando la más intensa concentración de oxígeno que muestra el cuadro. El mayor consumo de CO, durante estas horas de intensa fotosíntesis, hace más notable la riqueza de O2.

Por otra parte, durante este mismo tiempo, se observa en nuestras costas un constante e intenso viento del S.O., que, al agitar la superficie del agua, establece un contacto directo entre el aire, y renovadas capas de agua, contribuyendo a una mayor absorción de oxígeno.

En cambio, las cifras encontradas durante los días de invierno, son muy inferiores, pues en este tiempo la asimilación es reducida, porque el sol brilla poco, la vegetación es escasa, y el fitoplancton es, por lo general, muy pobre.

El factor más importante que interviene en esta época para la oxigenación del agua, es la movilidad ocasionada por el viento, lo que corresponde a la débil concentración de oxígeno que muestra el cuadro.

BIBLIOGRAFIA

American Public Health Association. «Dissolved Oxygen». In Standard Methods for the Examination of Water and Sewage. N. Y. 1946. Berget, M. Alphonse. «Leçons d'Océanographie Physique» (Premier partie) Généralités, Océanographie Physique. Annales de l'Institut Océanographique, Tome IX, 1930.

- Berget, M. Alphonse. «Leçons d'Océanographie Physique» (2.º partie: l'Océan et l'Atmosphere). Annales de l'Institut Océanographique.
 Tome XI (1931).
 Bini, Giorgio. «Ricerche chimique nelle acque del Lago Tana». Estratto
- Bini, Giorgio. «Ricerche chimique nelle acque del Lago Tana». Estratto da: Missione di Studio al Lago Tana. Ricerche Limnologiche B) Chimica e biologia, vol. III. Roma, Reale Accademia D'Italia, 1949
- Boll, Marcel et Leroide, Jacques. «Précis d'Analyse Chimique». Tomo III Recherche et dosage des anions. Paris 1927.
- Brinkman, R. and Van Schreven, A. A single colorimetric micro-method for determining the Oxygen content of Watery solutions. The Journal of Experimental Biology. Vol. 19, N. o 1, May 1942, pág. 1-4, Cambridge University Press. London.
- De Buen, D. Odon. Instrucciones para el estudio de las aguas superficiales.

 **Roletin de Pescus del Ministerio de Marina, publicado con el concurso del Instituto Español de Oceanografía. N.º 15, Año II 1947. Madrid.
- De Buen y Lozano, Rafael. «Tratado de Oceanografía». Madrid 1924. Charlot, G. Bézier, D. Méthodes modernes d'analyse quantitative minerale. Paris 1945.
- Ferrer Hernández, D. Jaime. Investigaciones químicas. Memorias del Institute Español de Oceanografia. Madrid 1916.
- Gila y Esteban, F. A. Investigaciones químicas y determinaciones de algunas constantes físicas. Boletín de Pescas del Ministerio de Marina, publicado con el concurso del Instituto Español de Oceanografía. Madrid. Julio-Agosto, Año VI, 1921. N.º 59 60.
- Harvey, H. W. Biological Chemistry and Physical of Sea Water. Cambridge 1928.

 Henze, M. Untersuchungen an Seetieren. In Abderhalden. Handbuch der
- biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IX. Methoden der Meerwasserbiologie. Berlin 1933. Hesse, Dr. Richard. Der Chemismus des Meeres in seinem Einfluss auf
- die Tiere. In Tiergeographie auf Okologischer Grundlage. Jena.
 1924.
- Ipiens Lacasa, D. Antonio. Determinación de O disuelto en el agua de mar. Memorias del Instituto Español de Oceanografia. Tomo II. Memoria II. Madrid 1919.
- Jacobsen, Dr. J. P. Dosage de l'Oxigène dans l'eau de mer par la méthode de Winkler. Bulletin de l'Institut Océonographique. (Fondation Albert I., Prince de Monaco). N.º. 390, Mayo de 1921.
- Joubin, L. Eléments de Biologie Marine. Paris 1928.
- Kollmann, Max. Oceanografia física y biológica. Trad. de Emilio Dugi. Madrid 1927.
- Murray, Sir John and Hjort, Dr. Johan. The Depths of the Ocean. London, 1912.
- oon, 1912.

 Nikitine, B. N. et Malm, E. L'influence de l'oxygene, das ions hydrogène et de l'acide carbonique sur la distribution verticale du Plankton
- de la Mer Noire. Annales de l'Institut Océanographique. (Fondation Albert I, Prince de Monaco). Tome IV. 1934.

 Portier, Paul. Physiologie des animaux marins. Flammarion. Paris. 1938.
- Portier, Paul. Physiologie des animaux marins. Flammarion. Paris. 1938. Raffy. Anne. Recherches sur le Metabolisme Respiratoire des poikilother-

mes aquatiques. Annales de l'Institut Océanographique. T. XIII. Fasc. VII. 1933.

Richard, J. L'Océanographie. Paris 1907. Ed. Vuibert & Noni.

Rouch, J. La mer. París, 1939.

Rouch, J. Traité d'Océanographie Physique. L'Eau de Mer. Payot, Paris, 1946.

Schott, Gerhard. Oceanografia fisica. Ed. Labor. Buenos Aires, 1930.

Sverdrup, H. U. Oceanography for Meteorologists. New York, 1943.

Prentice Hall. Inc.

Tillmans, J. Análiais de aguas potables e industriales. In Berl-Lunge-D'Ans. Métodos de Análisis Químico Industrial. Ed. Labor S. A. Barcelona, 1945. Tomo III, Primera parte.

Thoulet, J. L'Océanographie. París 1922. Ed.: Gauthier-Villars.
 Treadwell, Dr. W. D. Tratado de Quimica Analítica. II Tomo. Barcelona, 1926.
 Villavecchia, Víctor. Investigación y determinación del Oxígeno. Tratado

Villavecchia, Victor. Investigación y determinación del Oxigeno. Tratado de Química Analitica Aplicada. Barcelona, 1944.

Wagler, E. Die Chemische und Physikalische Untersuchung der Gewässer für biologische Zweeke. In Adarbelden Handbuch der biologischen

Wagier, E. Die Chemische und Physikansene Untersuchung der Gewasser für biologische Zwecke. In Aderhalden. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. IX. Methoden der Süsswasserbiologie.— Berlin, 1925.