



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Ambientales -Programa de Doctorado en Ciencias Ambientales
con mención en Sistemas Acuáticos Continentales

Título

**EFFECTOS DEL USO DEL SUELO EN LA DISPONIBILIDAD DE LA MATERIA
ORGÁNICA DISUELTA COLOREADA (CDOM) Y SU INFLUENCIA EN EL
SISTEMA DE CARBONATO DE LA ZONA COSTERA**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales con mención en Sistemas
Acuáticos Continentales

ELIZABETH DAYANA CURRA SÁNCHEZ

CONCEPCIÓN -CHILE
2022



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Ambientales -Programa de Doctorado en Ciencias Ambientales
con mención en Sistemas Acuáticos Continentales

Título

**EFFECTOS DEL USO DEL SUELO EN LA DISPONIBILIDAD DE LA MATERIA
ORGÁNICA DISUELTA COLOREADA (CDOM) Y SU INFLUENCIA EN EL
SISTEMA DE CARBONATO DE LA ZONA COSTERA**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Ambientales con mención en Sistemas
Acuáticos Continentales

ELIZABETH DAYANA CURRA SÁNCHEZ

Profesor Guía: Dr. Cristian A. Vargas Gálvez
Departamento de Ecosistemas Acuáticos, Facultad de Ciencias Ambientales y Centro de
Ciencias Ambientales EULA, Universidad de Concepción
Profesor Co-Guía: Dr. Bernardo O. Broitman Rojas
Dpto. de Ciencias, Fac. de Artes Liberales, Universidad Adolfo Ibañez

CONCEPCIÓN -CHILE
2022

Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado

La Tesis de Doctorado en Ciencias Ambientales con Mención en Sistemas Acuáticos continentales titulada “Efectos del uso del suelo en la disponibilidad de la materia orgánica disuelta coloreada (CDOM) y su influencia en el sistema de carbonato de la zona costera.”, del Sra. Elizabeth Dayana Curra Sánchez y realizada bajo la Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción, ha sido aprobada por la siguiente comisión de evaluación:

Dr. Cristian A. Vargas Gálvez
Profesor Guía
Facultad de Ciencias Ambientales
Universidad de Concepción

Dr. Bernardo O. Broitman Rojas
Profesor Co-Guía
Facultad de Artes Liberales
Universidad Adolfo Ibañez

Dr. Mauricio Aguayo Arias
Miembro Comité de Tesis
Facultad de Ciencias Ambientales
Universidad de Concepción

Dr. Ricardo Barra
Miembro Comité de Tesis
Facultad de Ciencias Ambientales
Universidad de Concepción

Dr. Aline de Matos Valerio
Evaluadora Externa
National Institute for Space Research (INPE)
Center for Nuclear Energy in Agriculture (CENA)
Universidad de São Paulo, Brasil

Concepción - Chile
2022

*A Dios, a mi abuelita, a mis padres,
a mi esposo, a toda mi familia y mis seres queridos.*



AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos a todas las personas e instituciones que hicieron posible la realización de esta tesis, en lo personal y profesional.

A mis padres Rosario y Francisco, a mi abuela Elisa y mi esposo Wirmer, a mis hermanos (Ale y Aylin), mis tíos (Carlitos, Yelina, Tony, Belkis, Nurita, Evelio), a mi suegra Zahira y a toda mi familia por su apoyo y por siempre creer en mí.

Agradezco a mi profesor y tutor el Dr. Cristian Vargas, con quien he tenido el placer de trabajar por 5 años, y cuya guía, apoyo y precisa orientación ha sido inestimable como parte de mi crecimiento profesional. Junto con el profesor y co-tutor Bernardo Broitman, por su apoyo y sus enseñanzas durante el camino.

Me gustaría agradecer también a los profesores Carlos Lara, Mauricio Aguayo, Jorge Nimptsch, Gonzalo Saldías y Aline de M. Valerio por su apoyo y ayuda. Y a todos los profesores del Doctorado de Ciencias Ambientales y de la Facultad, que contribuyeron a mi formación como profesional, en especial a la profesora Evelyn. También agradezco a todos mis compañeros del doctorado. A todas las secretarías y todos los trabajadores de la facultad.

Por supuesto a Luciana, Cris, Longel, Lili, Lien, Lucio, Yosvani, Oscar y Rosi, Jorge, Lucinet, Viky y Jesus, los pastores Leidis y Elionay, por aconsejarme, escuchar y apoyarme cuando fue necesario.

A mis profesores y compañeros de trabajo de la Facultad de Geografía en especial a Yusneivi, María Elene, Meli, Salinas, profe Georgina.

A todo el Laboratorio de Ecosistemas Costeros y Cambio Global (ECCAlab), Lorena, Pauli, Nicole, profe Toño, Luisa, Natalia, Montse, Valeska, a todos los que me ayudaron y acompañaron a los terrenos (Darío, Caro), a los pescadores de Chiloé (Aníbal y Celso), gracias por todo el apoyo, y por integrarme a la familia.

A las entidades y proyectos financiadores de esta tesis: Programa de BECA DOCTORADO NACIONAL de la Agencia Nacional de Investigación y Desarrollo (ANID) y del Gobierno de Chile por la beca Doctoral (Nro. 21170394). Al Instituto Milenio en Socio-Ecología Costera (SECOS) - ANID – Code ICN2019_015. Núcleo del Milenio para el Estudio de Estresores Múltiples en Sistemas Socio-Ecológicos Marinos (MUSELS) - NC12008.

A todos, mis sinceros agradecimientos.

RESEÑA CURRÍCULUM VITAE

Elizabeth Dayana Curra Sánchez

- Licenciada en Geografía, Universidad de La Habana, Cuba (2007-2012).
- Magister en Manejo Integrado de Zonas Costeras, Centro de Investigaciones Marinas, Universidad de La Habana, Cuba (2013-2016).
- PhD. (C) Doctorado en Ciencias Ambientales con Mención en Sistemas Acuáticos Continentales, Universidad de Concepción, Chile, (2017-2022)

Publicaciones

Relacionadas con el proyecto de tesis de doctorado

Curra-Sánchez, E. D., Lara, C., Cornejo-D'Ottone, M., Nimptsch, J., Aguayo, M., Broitman, Bernardo R., Saldías, G. S., Vargas, C. A. (2022). Contrasting land-uses in two small river basins impact the colored dissolved organic matter concentration and carbonate system along a river-coastal ocean continuum. *Science of The Total Environment*, 806, Part 1, 2022, 150435, ISSN 0048-9697, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150435>. WoS.

Curra-Sánchez, E. D., Valerio, A. de M., Lara, C., García-Tuñón, W., Broitman, B. R., Saldías, G. S., Nimptsch, J. and Vargas, C A. (**Enviado**) Satellite-derived temporal variability of Colored Dissolved Organic Matter in two coastal zones influenced by contrasting land-use in Northern Patagonia. *Ecological Indicators*, WoS.

Galán, A., Vargas, C., Curra-Sánchez, E.D., Aguilera, V., Saldías, G. (**En proceso**) Riverine particulate organic material exported to the adjacent ocean: implications for marine zooplankton in a highly productive upwelling-modulated coastal area.

No relacionadas con el proyecto de tesis de doctorado

Curra-Sánchez, E. D., Salinas, C. E. and García, R. A. E. (2020) Capítulo 13. Diagnóstico Ambiental De Zonas Costeras En Cuba: Casode Estudio Sector Costero Quibú-Almendares, Municipio Playa, La Habana, Cuba. In Lamano, M. F. (Ed.). "Ferramentas ambientais aplicadas ao planejamento de cidades sustentáveis:

da geoconservação às adaptações às mudanças climáticas".333 pp. Tupã: ANAP, ISBN 978-65-86753-05-9.

Eventos Científicos

III INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOGEOSCIENCES (BG-19), "Efectos del Uso del Suelo en la disponibilidad de la Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) en la zona costera adyacente a Isla de Chiloe" Villa Clara, Cuba del 23 al 30 Junio 2019

AGU FALL MEETING (AGU21) "Contrasting Land-Uses in two Small River Basins Impact the Coloured Dissolved Organic Matter (CDOM) Concentration and Carbonate System Along a River-Coastal Ocean Continuum", New Orleans, Estados Unidos, 13 al 17 Diciembre 2021

Líneas e intereses de Investigación

Principal: Cambio global, sociedad y agua

Secundaria: Biodiversidad, servicios ecosistémicos y agua

Experiencia en Docencia

Desde el 2012 al 2017 bajo la categoría docente de Instructora impartió clases en la Facultad de Geografía de la Universidad de La Habana, en las asignaturas Geografía de los Océanos y Practicas de Campo. A partir del 2017 realizó ayudantías académicas en la carrera de Ingeniería Ambiental de la Universidad de Concepción en las asignaturas de: Ecología Acuática, Ecosistemas costeros y cambio global, Ciencias Ambientales, Introducción a la Ingeniería Ambiental. Impartía una conferencia titulada "El uso de los Sistemas de Información Geográfica como herramienta para los estudios de Ciencias Ambientales: casos de estudio", en el Diplomado de Sistema de Información Geográfica (SIG) de la Universidad Católica de la Santísima Concepción

Becas

Beca de la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica CONICYT 2017, Chile. ANID.

Gastos de Operación para Estudiantes de Doctorado en Chile de ANID, convocatoria 2019 y 2020.

Beca Asistencia a Eventos para Estudiantes de Doctorado, de Postgrado de la Universidad de Concepción, convocatoria 2019.

Centros y Laboratorios con vinculo:

- Estudiante de doctorado del Laboratorio de Ecosistemas Costeros y Cambio Ambiental Global (ECCALab.), Centro EULA, Universidad de Concepción, 2017 - actualidad.

- Estudiante de Doctorado del Instituto Milenio en Socio-Ecología Costera (SECOS), Chile, 2021 – actualidad.



TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTOS	IV
Tabla de contenidos	VIII
Índice de Tabla.....	XII
Índice de Ilustraciones.....	XIV
Glosario de términos	XVII
RESUMEN	XVIII
ABSTRACT	XXI
INTRODUCCIÓN	1
Pregunta científica	3
Hipótesis.....	4
Objetivo General.....	4
Objetivos Específicos	5
CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	6
1.1 Uso del suelo y su relación con la Materia Orgánica Coloreada (CDOM).....	6
1.1.1 Uso del suelo	6
1.1.2 Relación del uso de suelo y el CDOM	8
1.2 Relación de la Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) con el sistema de carbonatos en la zona costera y sus posibles implicancias para los organismos calcificadores.....	12
1.2.1 Sistema de Carbonato	12
1.2.2 Relación de la Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) con el sistema de carbonatos en la zona costera.....	15
1.2.3 Posibles implicancias para los organismos calcificadores	18
1.3 Acoplamiento de la teledetección actual y las mediciones <i>in situ</i> con algoritmo empíricos para la estimación y monitoreo de la Materia Orgánica Coloreada (CDOM).....	22
1.3.1 El uso de la teledetección para color del océano.....	22
1.3.2 Estimación de CDOM satelital	23
1.4 Planteamiento del problema	25
CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS	30
2.1. Caracterización del área de estudio.....	30
2.2 Diseño de Muestreo <i>in situ</i>	32

2.2.1 Hidrografía, nutrientes y clorofila-a	33
2.2.2 Sistema de carbonatos (pH, A_T , DIC)	34
2.2.3 Estimación de otros parámetros del Sistema de Carbonatos	35
2.2.4 Composición de la Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM)	35
2.3 Procesamiento y colección de imágenes	37
2.3.1 Estimación satelital de CDOM (CDOM _{est}) comparación con mediciones <i>in situ</i>	38
2.3.2 Clasificación de los diferentes usos de suelo a partir de las imágenes satelitales.....	39
2.4 Análisis estadístico.....	40
2.5 Datos disponibles y obtenidos en línea.....	41
CAPITULO 3. USOS DE SUELO CONTRASTANTES EN DOS PEQUEÑAS CUENCAS FLUVIALES INFLUYEN EN LA DISPONIBILIDAD DE MATERIA ORGÁNICA DISUELTA COLOREADA Y EN EL SISTEMA DE CARBONATOS A LO LARGO DEL CONTINUO RÍO-OCÉANO COSTERO	43
Resumen.....	43
3.1 Contrasting land-uses in two small river basins impact the Colored Dissolved Organic Matter concentration and carbonate system along a river-coastal ocean continuum	44
Abstract.....	44
Keywords:.....	45
Highlights:.....	46
3.2 Introduction	46
3.3 Methods	50
3.3.1 Study area	50
3.3.2 Sample collection.....	52
3.3.3 Hydrography, nutrients, and chlorophyll-a	53
3.3.4 Estimation of the Carbonate System Parameters	54
3.3.5 Estimation of Other Carbonate System Parameters	55
3.3.6 Concentration and composition of Colored Dissolved Organic Matter (CDOM)	56
3.3.7 Bacterioplankton Abundance	57
3.3.8 Land uses classification from satellite images	58
3.3.9 Statistical analysis.....	59
3.4. Results	60

3.4.1 Hydrography	60
3.4.2 Nutrient Concentrations and Chlorophyll- <i>a</i>	61
3.4.3 Carbonate System along the river-coastal ocean continuum.....	64
3.4.4 CDOM and <i>f</i> DOM concentration and composition	68
3.4.5 Bacterioplankton abundance	71
3.4.6 Land use	71
3.5 Discussion.....	73
3.5.1 Physical-chemical spatial variability along the river-ocean continuum...	73
3.5.2 CDOM distribution along the river-ocean continuum	76
3.5.3 Influence of riverine CDOM and other <i>f</i> DOM components on the carbonate chemistry in the adjacent coastal area.....	79
3.5.4 Implications of riverine CDOM for the shellfish farming activity	84
3.6 Summary.....	85
3.7 References.....	86
CAPITULO 4. VARIABILIDAD TEMPORAL DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA COLOREADA, OBTENIDA POR SATÉLITE, EN DOS ZONAS COSTERAS INFLUENCIADAS POR USOS CONTRASTANTES DE SUELO EN EL NORTE DE LA PATAGONIA.....	
Resumen.....	99
4.1 Satellite-Derived Temporal Variability of Colored Dissolved Organic Matter in Two Coastal Zones Influenced by Contrasting Land-Use in Northern Patagonia	100
Abstract:.....	100
Keywords	101
Highlights	101
4.2 Introduction	101
4.3 Materials and Methods.....	105
4.3.1 Study Area	105
4.3.2 Data Collection	107
4.3.3 Imagen Collection and Processing	109
4.3.4 Statistical analyses	113
4.4 Results	114
4.4.1 Environmental variables and their relationship with CDOM _{est}	114
4.4.2 CDOM quality	118

4.4.3 Land use change analysis	119
4.5 Discussion.....	123
4.5.1 Remote sensing of CDOM in coastal regions	123
4.5.2 Environmental factors influencing CDOM in the coastal zone	125
4.5.3 Spectral slopes and the relationship of CDOM to LULUC.....	127
4.6 Summary.....	130
4.7 References.....	132
CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN GENERAL	143
5.1 Distribución del CDOM a lo largo del continuo río-océano costero adyacente a las cuencas con usos de suelo contrastantes.....	145
5.2 Teledetección de CDOM en regiones costeras.....	149
5.3 Factores ambientales que influyen en la CDOM en la zona costera.....	150
5.4 Influencia del CDOM fluvial y los componentes del fDOM en la química de los carbonatos de la zona costera adyacente.....	152
5.5 Implicancias de los aportes de CDOM fluvial para la actividad mitilicultora en el sur de Chile	156
CONCLUSIONES.....	159
REFERENCIAS.....	163
ANEXOS	190

ÍNDICE DE TABLA

Tabla 1. Resumen de la información de muestreo para los datos espacio-temporales físicos, químicos y biológicos, incluyendo la ubicación de las estaciones de muestreo, los períodos de muestreo, los parámetros medidos y los métodos. Nutrientes (Nitrito + Nitrato, Fosfato, Silicatos), DIC- Carbono Inorgánico Disuelto, A_T - Alcalinidad total, pCO_2 - Presión parcial de CO_2 , Ω_{Ar} - Aragonito Omega, CDOM- Materia orgánica disuelta coloreada, $fDOM$ - Fluorescencia de la materia orgánica disuelta coloreada y compuesta por los componentes H.U UVC- Ácidos de tipo húmico UVC, H.UVA- Ácidos de tipo húmico UVA, de tipo proteico, F.A- Ácidos de tipo fúlvico, de tipo tirosina, BA- Abundancia de Bacterioplancton. 32

Table 1. Spectral parameters (Slope value of 275-295, Slope value of 350-400) and reflectance slope ratio (SR) measured for each area for 2019 year. 119

Table 2. Summary of land use data for the watersheds of (a) Colu and (b) Yaldad during the years 2000, 2005, 2010, 2014, 2017 and 2020 based on Landsat 7 and 8 satellite imagery. 121

Anexo 1, artículo 1. **Tabla** de los principales componentes identificados en las muestras de agua de la zona de estudio, mediante EEM-PARAFAC y según la clasificación de Coble et al. (1998) y Fellman et al. (2010). 190

Anexo 2, artículo 1. **Tabla** resumen de los picos de fluorescencia natural comúnmente observados en la DOM acuática. Las referencias seleccionadas representan los estudios originales que resumieron y nombraron picos de fluorescencia específicos. 190

Anexo 3, artículo 2. **Tabla** parte 1. Algoritmos seleccionados de la literatura aplicados a las imágenes del satélite Landsat 8. La comparación de la CDOM *in situ* y la CDOM estimada a partir de la imagen de satélite, con su respectivo valor r-cuadrado (R^2) y error cuadrático medio (RMSE) durante la primavera y el verano austral. 191

Anexo 3.1, artículo 2. **Tabla** parte 2. Algoritmos seleccionados de la literatura aplicados a las imágenes del satélite Landsat 8. La comparación de la CDOM *in situ* y la CDOM estimada a partir de la imagen de satélite, con su respectivo valor r-cuadrado (R^2) y error cuadrático medio (RMSE) durante la primavera y el verano austral. 191

Anexo 3.2, artículo 2. **Tabla** parte 3. Algoritmos seleccionados de la literatura aplicados a las imágenes del satélite Landsat 8. La comparación de la CDOM *in situ* y la CDOM estimada a partir de la imagen de satélite, con su respectivo valor r-cuadrado (R^2) y error cuadrático medio (RMSE) durante la primavera y el verano austral. 192

Anexo 3.3, artículo 2. **Tabla** parte 4. Algoritmos seleccionados de la literatura aplicados a las imágenes del satélite Landsat 8. La comparación de la CDOM *in situ* y la CDOM estimada a partir de la imagen de satélite, con su respectivo valor r-cuadrado (R^2) y error cuadrático medio (RMSE) durante la primavera y el verano austral. 192

Anexo 4, artículo 2. **Tabla** de datos generales utilizados para las series temporales interanuales de 18 años en las zonas de Colu y Yaldad. Las variables son: CDOM_{est}, precipitación (Pp), temperatura superficial del mar (TSM), clorofila a (Chla), radiación fotosintéticamente activa instantánea (iPAR) y altura de línea de fluorescencia normalizada

(nFLH). Los años 2000 y 2012 no tienen información porque las imágenes estaban demasiado nubladas para la época de estudio (verano austral). 193

Anexo 6, artículo 2. **Tabla** de cambio de uso del suelo en las cuencas hidrográficas de estudio Colu (a) y Yaldad (b), en el periodo comprendido entre 2000 y 2020, identificado a partir de imágenes de satélite Landsat 7 y 8. 194

Anexo 7, artículo 2. **Tabla** de análisis estadístico: Análisis estadístico T-test para comparar entre zonas de estudio. 195

Anexo 8, artículo 2. **Tabla** de la Tasa anual de cambio de uso del suelo en la cuenca del río Colu (a) y en la del río Yaldad (b). 195

Anexo 10, artículo 1. **Tabla** de los promedios de los datos obtenidos durante las campañas de muestreo en las estaciones de muestreo de ambas zonas de estudio (Colu y Yaldad) 197



ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figure 1. (a) Incluye un mapa general de la isla de Chiloé en el sur de Chile, y un mapa más detallado que destaca la ubicación de ambas cuencas fluviales, (b) el río Colu y la (c) cuenca del río Yaldad. También se incluyen las estaciones de muestreo para cada continuo río-oceáno costero (d y e, respectivamente). Las estaciones de muestreo se identifican con una chincheta roja seguida de un número del 1 al 8 y la inicial R1 para identificar la estación fluvial. Las líneas grises discontinuas en la Bahía de Yaldad (e) representan la localización y distribución de los palangres de cultivo de mejillones. 31

Figure 1. (a) Map including a general perspective of the Chiloe Island in southern Chile, and a more detailed map highlighting the location of both river basins, (b) Colu River and the (c) Yaldad River basin. The sampling stations are also included for each river-coastal ocean continuum (d and e, respectively). The sampling stations are identified with a red pin followed by a number from 1 to 8 and the R1 initial for identified the river station. The dashed gray lines in Yaldad Bay (e) represent the location and distribution of mussel farming long-lines. High resolution (10 m) Sentinel true color composites for the regions of (f) Colu and (g) Yaldad during February 2020. 51

Figure 2. Mean (\pm SD) Surface chlorophyll a and nutrient concentration ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, PO_4^{3-} , $\text{Si}(\text{OH})_4$) along the river-coastal ocean continuum at (a) Colu and (b) Yaldad area, during the three different campaigns (separated by vertical dashed lines). R1 represents the river station in each basin. Standard deviation values that were very large were labeled within the graph. The symbols for the variables nitrite+nitrate (red square), phosphate (blue circle) and silicate (green triangle) represent the parameter values at each sampling station. The bar above each symbol represents the standard deviation..... 62

Figure 3. Spearman correlation rank for all the physical-chemical variables determined along the river-coastal ocean continuum at both river basins. The color represents whether the correlation is positive (red) or negative (blue), whereas the color and the size of the circle represents the intensity of the correlation. The larger the circle, the stronger the correlation. The asterisks inside each circle (*) indicate the correlation significance (* $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.01$ and *** $p \leq 0.001$). 65

Figure 4. Mean (\pm SD) surface pH_{NBS} , total alkalinity (A_T), and dissolved inorganic carbon (DIC) along the river-coastal ocean continuum at (a) Colu and (b) Yaldad area, during the three different campaigns (separated by vertical dashed lines). R1 represents the river station in each basin. 66

Figure 5. Mean (\pm SD) surface partial pressure values of CO_2 ($p\text{CO}_2$) and saturation state of aragonite (Ω_{Ar}) along the river-coastal ocean continuum at (a) Colu and (b) Yaldad area, during the three different campaigns (separated by vertical dashed lines). R1 represents the river station in each basin. Standard deviation values that were very large were labeled within the graph. 68

Figure 6. Mean surface proportion of CDOM (a) and fDOM composition, including Humic-like acids UVC (H.A UVC) (b), Humic-like acids UVA (H.A UVA) (c), Fulvic-like acids (F.A) (d), Proteins-like (e) and Tyrosine-like (f), along the river-coastal ocean continuum at Colu and Yaldad area, during three different campaigns (J=January; N= November and D=

December). The bar above each symbol represents the standard deviation (\pm SD). R1 represents the river station in each basin..... 70

Figure 7. PCA Mar Colu Yaldad. PCA-based clustering of temperature (Temp.), salinity (Salt.), dissolved oxygen (DO_2), chlorophyll (Chla), nutrients (nitrite+nitrate, phosphorus, silicate), carbonate system (pH_{NBS} , A_T , DIC, Ω_{Ar} , pCO_2), CDOM and humic-like acid components (H. A UVC and H.A UVA), fulvic-like acids (F.A), Protein-like, Tyrosine-like) and soil uses (Glassland, Urban, Scrubland, Wetland, Native Forest, Water body). Only for the variables in Yaldad Bay (red circles) and the coastal area of Colu (black circles). The axes correspond to the first two principal components, which together explain 71% of the total variance. 73

Figure 1. (a) Study areas in Chiloé Island, Chile. Sampling stations for *in situ* CDOM analysis in water samples are shown as red dots in (b) and (c). 107

Figure 2. *In situ* CDOM versus CDOMest regression from the algorithm of Mannino et al., (2014). Match-ups including river values are presented in (a) and (b) for austral summer and spring, respectively, whereas the CDOM relationships without the river values are shown in (c) and (d) for summer and spring, respectively. The regressions for Colu (Yaldad) are presented in black (red). 115

Figure 3. Standardized anomalies for the 18-year time series in the Colu and Yaldad areas. The variables analyzed were: (a) CDOMest values (m^{-1}), (b) precipitation (Pp - mm), (c) sea surface temperature (SST - $^{\circ}C$), (d) chlorophyll-a (Chla - $mg\ m^{-3}$), (e) instantaneous photosynthetically active radiation (iPAR - $Einstein\ m^{-2}\ s^{-1}$), (f) normalized fluorescence line height (nFLH - $mW\ cm^{-2}\ \mu m^{-1}\ sr^{-1}$). The red lines and squares are for the Colu zone, while the black lines and circles are for the Yaldad zone. We have no information for years 2000 and 2012 because satellite images were too cloudy during the study period (austral summer). 116

Figure 4. Spearman correlation from the standardized time series of the variables CDOMest, precipitation (Pp), sea surface temperature (SST), chlorophyll-a (Chla), instantaneous photosynthetically active radiation (iPAR), normalized fluorescence line height (nFLH). For (a) Colu and (b) Yaldad zone. The color of the balls indicates the type of correlation, whether it is positive (red) and negative (blue). The size and intensity of the color indicate the magnitude of the correlation. The white asterisk indicates the degree of significance of the correlation (* $p \leq 0.05$ ** $p \leq 0.01$ *** $p \leq 0.001$). 118

Figure 5. Land use for the years (a,d) 2000 and (b,e) 2020 and the (c,f) change or difference symmetry of the (top panels) Colu River basin and (bottom panels) Yaldad River basin. 120

Figure 6. Spearman correlation from standardized CDOMest from the time series and land use (Native forest - N. Forest, Shrubland, Wetland, Grassland-agriculture and Urban) for the years 2000, 2005, 2010, 2014, 2017 and 2020. For (a) Colu and (b) Yaldad zone. The color of the balls indicates the type of correlation, whether it is positive (red) and negative (blue). The size and intensity of the color indicate the magnitude of the correlation. The white asterisk indicates the degree of significance of the correlation (* $p \leq 0.05$ ** $p \leq 0.01$ *** $p \leq 0.001$). 123

Anexo 5, artículo 2. **Figura.** Muestra la serie temporal interanual de 18 años de algunos de los parámetros que influyen en la disponibilidad estimada de CDOM para cada zona de

estudio. Las variables analizadas son: (a) valores de CDOMest (b) precipitación (Pp), (c) temperatura superficial del mar (TSM), (d) clorofila a (Chl a), (e) radiación fotosintéticamente activa instantánea (iPAR), (f) altura de la línea de fluorescencia normalizada (nFLH). Las líneas y los cuadrados rojos corresponden a la zona de Colu, mientras que las líneas y los círculos negros corresponden a la zona de Yaldad. Los años 2000 y 2012 no tienen información porque las imágenes estaban demasiado nubladas para la época de estudio (verano austral)..... 193

Anexo 9, artículo 1. **Figura.** Abundancia Bacteriana observada durante las campañas de primavera (noviembre) y verano austral (diciembre) del año 2019, en las estaciones de muestreo ubicadas en las zonas de (a) Colu y (b) Yaldad. 196

Anexo 11. Portada del primer artículo publicado en la revista Science of the Total Environment 197



GLOSARIO DE TÉRMINOS

Carbono Inorgánico Disuelto - **DIC** por sus siglas en inglés

Alcalinidad Total - **A_T**

Presión parcial de CO₂ - **pCO₂**

Omega Aragonita - **Ω_{Ar}**

Materia Orgánica Disuelta Coloreada o Cromófora – **CDOM** por sus siglas en inglés

Materia Orgánica Disuelta fluorescentes – **fDOM** por sus siglas en inglés

Materia Orgánica Disuelta - **DOM** por sus siglas en inglés

Uso de suelo y cambio de uso /cobertura de suelo - **LULUC** por sus siglas en inglés

Temperatura superficial del mar - **TSM**

Clorofila *a* - **Chl_a** por sus siglas en inglés

radiación fotosintéticamente activa instantánea - **iPAR** por sus siglas en inglés

altura de la línea de fluorescencia normalizada - **nFLH** por sus siglas en inglés

Dirección General de Aguas – **DGA**

Sensor del satélite Landsat 7 **ETM+** (Enhanced Thematic Mapper sensor)

Sensor del satélite Landsat 8 **OLI** (Operational Land Imager sensor)

RESUMEN

El cambio de uso del suelo en las cuencas hidrográficas se ha convertido en un problema ambiental de escala global durante los últimos años. Dichos cambios están asociados a impactos en la estructura y funcionamiento de los ecosistemas acuáticos, la integridad ecológica del paisaje en general y el aprovisionamiento de servicios ecosistémicos claves (aprovisionamiento de agua, biodiversidad). Junto a lo anterior, los ríos constituyen además un nexo entre la tierra y el océano-costero en el marco de los ciclos biogeoquímicos globales. Sin embargo, todavía existe poca información sobre los efectos del uso diferencial y el cambio de uso de suelo sobre la materia orgánica disuelta esportada por los ríos, especialmente la fracción coloreada (CDOM por sus siglas en inglés). Este CDOM, forma parte importante de los flujos de materia orgánica terrestre, contribuyendo a los ciclos biogeoquímicos de carbono y otros elementos en el agua, interviniendo en procesos como la atenuación de la luz, y además generando CO_2 como subproducto, entre otros. Se conoce poco o casi nada sobre la influencia que el CDOM puede tener sobre el sistema de carbonatos de las zonas costeras (i.e. pH, $p\text{CO}_2$, estado de saturación del carbonato de calcio, Ω), el cual juega un papel clave para muchos organismos que construyen estructuras calcáreas. En esta tesis doctoral, estudiaremos la interacción río-océano costero en dos cuencas hidrográficas del sur de Chile (i.e., cuenca del Río Colu con mayor intervención antrópica y la cuenca del Río Yaldad insertada en parte de un parque privado con dominancia de bosque nativo). Ambas cuencas se encuentran cercanas geográficamente, bajo un régimen climático similar, pero el uso de suelo de sus cuencas es significativamente contrastante. En

el marco de este estudio, se realizaron tres campañas de muestreo una durante la primavera y dos campañas durante el verano austral del año 2019. Durante cada una de estas campañas, se tomaron muestras *in situ* en ocho estaciones distribuidas entre el río y la zona estuarino-costera, para analizar parámetros como el CDOM, *f*DOM, DIC, A_T , pH, pCO_2 , nutrientes, abundancia bacteriana, temperatura, salinidad, clorofila y oxígeno disuelto (OD). Además, se estimó el CDOM (CDOM_{est}) a partir de algoritmos satelitales empíricos, para lo cual se seleccionaron y probaron nueve algoritmos satelitales de la bibliografía. Estos algoritmos se aplicaron a las imágenes satelitales del Landsat 8 para la primavera y el verano austral del año 2019 para extraer los valores de CDOM y compararlos con las mediciones *in situ* de la misma fecha. Se seleccionó el algoritmo que tuvo mejor ajuste de regresión lineal, en este caso M14, con la finalidad de aplicarlo a las imágenes satelitales del Landsat 7 (ETM+) y 8 (OLI) y obtener una serie temporal de CDOM_{est} de aproximadamente 18 años (2001-2011 y 2013-2020). Los resultados demostraron que puede existir una estrecha relación entre los usos de suelo con la disponibilidad de CDOM y la composición de este y el *f*DOM que llega a las zonas costeras. Comprobamos preliminarmente la relación negativa entre la cantidad y principalmente la composición del CDOM y *f*DOM sobre la concentración de DIC y A_T en las zonas costeras, que influye en los niveles de pH y Ω . Esto último, tiene una gran relevancia, dado en la zona costera de Yaldad se lleva a cabo una actividad intensiva de cultivo de bivalvos (“mejillones”). La reconstrucción de una serie temporal de 18 años de CDOM_{est} reveló una tendencia creciente en la concentración de CDOM en ambas zonas costeras de estudio. El estudio además contempló un análisis de los patrones temporales de variabilidad ambiental

obtenidos para la serie temporal como: Chla, iPAR, precipitación, temperatura superficial, altura normalizada de la línea de fluorescencia (nFHL) y el cambio de uso del suelo. De los cuales se observó que los cambios de uso de suelo específicamente praderas-agricultura y el bosque nativo, a lo largo del período de estudio influyeron significativamente en las variaciones de la disponibilidad del CDOM en las zonas costeras. Estos hallazgos proveen robustas evidencias de la relación del uso y cambio de uso de suelo sobre el CDOM y su impacto e influencia sobre el sistema de carbonato, con posibles implicancias para los organismos calcificadores. Los resultados de esta tesis doctoral, provee valioso conocimiento que servirá de base para futuros programas de monitoreo ambiental, así como la planificación territorial estratégica de las zonas marino-costera del mar interior de Chiloé. Finalmente, el presente estudio abre nuevas interrogantes relacionadas con la relación existente entre el CDOM y los ciclos biogeoquímicos de zonas costeras, y en especial con el sistema de carbonatos, relación pobremente estudiada a la fecha, así como sus posibles efectos en los organismos calcificadores.

ABSTRACT

Land use change in hydrographic basins has become an environmental problem on a global scale in recent years. Such changes are associated with impacts on the structure and functioning of aquatic ecosystems, the ecological integrity of the landscape in general, and the provisioning of key ecosystem services (water supply, biodiversity). In addition, rivers also constitute a link between the land and the ocean-coast within the framework of global biogeochemical cycles. However, there is still little information on the effects of differential land use and land use change on dissolved organic matter transported by rivers, especially the colored fraction (CDOM). This CDOM is an important part of terrestrial organic matter fluxes, contributing to the biogeochemical cycles of carbon and other elements in the water, intervening in processes such as light attenuation, and also generating CO₂ as a by-product, among others. Little or almost, nothing is known about the influence that CDOM can have on the coastal carbonate system (i.e., pH, pCO₂, calcium carbonate saturation state, Ω), which plays a key role for many organisms that build calcareous structures. In this doctoral thesis, we will study the river-coastal ocean interaction in two watersheds in southern Chile (i.e., Colu River watershed with major anthropogenic intervention and Yaldad River watershed inserted in part of a private park with native forest dominance). Both hydrographic basins are geographically close, under a similar climatic regime, but the land use of their watersheds is significantly contrasting. As part of this study, three sampling campaigns were conducted, one during the spring and two campaigns during the austral summer of 2019. During each of these campaigns, in situ samples were taken at eight stations

distributed between the river and the estuarine-coastal zone, to analyze parameters such as CDOM, f DOM, DIC, A_T , pH, pCO_2 , nutrients, bacterial abundance, temperature, salinity, chlorophyll and dissolved oxygen (DO). In addition, CDOM ($CDOM_{est}$) was estimated from empirical satellite algorithms, for which nine satellite algorithms were selected and tested from the literature. These algorithms were applied to Landsat 8 satellite images for spring and austral summer 2019 to extract CDOM values and compare them with in situ measurements for the same date. The algorithm that had the best linear regression fit, in this case M14, was selected in order to apply it to Landsat 7 (ETM+) and 8 (OLI) satellite images and obtain a $CDOM_{est}$ time series of approximately 18 years (2001-2011 and 2013-2020). The results showed that there may be a close relationship between land uses with CDOM availability and composition of CDOM and f DOM reaching coastal areas. We preliminarily verified the negative relationship between the amount and mainly the composition of CDOM and f DOM on the concentration of DIC and A_T in coastal zones, which influences pH and Ω levels. The latter, has a great relevance, given in the coastal zone of Yaldad an intensive bivalve ("mussel") cultivation activity is carried out. Reconstruction of an 18-year time series of $CDOM_{est}$ revealed an increasing trend in CDOM concentration in both coastal study areas. The study also contemplated an analysis of the temporal patterns of environmental variability obtained for the time series such as: Chla, iPAR, precipitation, surface temperature, normalized fluorescence line height (nFHL) and land use change. From which it was observed that land use changes specifically grassland-agriculture and native forest, throughout the study period significantly influenced variations in CDOM availability in coastal areas. These findings provide robust evidence of the relationship of land

use and land use change on CDOM and its impact and influence on the carbonate system, with possible implications for calcifying organisms. The results of this doctoral thesis provide valuable knowledge that will serve as a basis for future environmental monitoring programs, as well as strategic territorial planning of the marine-coastal zones of the inner sea of Chiloé. Finally, the present study opens new questions related to the relationship between the CDOM and the biogeochemical cycles of coastal zones, and especially with the carbonate system, a relationship poorly studied to date, as well as its possible effects on calcifying organisms.



INTRODUCCIÓN

La Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM por sus siglas en inglés) es una parte clave de los flujos de material terrestre hacia los cuerpos de agua [1–3]. Según Rochelle-Newall et al. (2002), Kowalczyk et al. (2003), Coble (2007), Zhang et al. (2009), Fellman et al. (2010) [2–6], el CDOM interviene en una serie de procesos y ciclos biogeoquímicos, como la atenuación de la luz y el ciclo del carbono, ya que genera CO₂ como subproducto, entre otros. Asimismo, en una revisión bibliográfica amplia [3,7–15] el uso cambio de uso de suelo (por ejemplo, agricultura, urbanización, bosques) ha sido propuesto para explicar las variaciones en la composición, cantidad y calidad del CDOM que llega a los ecosistemas acuáticos. Por lo tanto, el CDOM se considera un buen indicador y proxy óptico [8,11,16–18] para relacionar como procesos terrestres naturales o antrópicos, como el uso de suelo, puede afectar los flujos, los ciclos biogeoquímicos y la calidad del agua del continuo río-estuario-océano costero adyacentes [2,19–23].

El cambio de uso de suelo también ha sido ampliamente estudiado ya que se considera un problema ambiental global [24,25]. Los trabajos de Wilson and Xenopoulos (2009), Lapierre et al. (2013), Wang et al. (2018), Chen et al. (2020), Chen et al. (2021) [13,26–29] analizaron los impactos y efectos del cambio de uso de suelo en la calidad del agua y en el aporte de nutrientes hacia los cuerpos de agua. Varios estudios han identificado que existe una relación entre los usos agrícolas y urbanos en la composición del CDOM/*f*DOM, específicamente favorece los compuestos similares a las proteínas y tirosinas [3,8,26], mientras que los humedales y los bosques favorecen los compuestos húmicos y fúlvicos [3,8,10].

Además, estudios recientes demuestran que las técnicas de teledetección y los algoritmos satelitales para estimar CDOM son una herramienta eficiente para monitorear y analizar las variaciones espaciales y temporales de este [17,18,30–35]. Sin embargo, los análisis tradicionales a partir del muestreo *in situ* de CDOM/*f*DOM con técnicas de espectrofotometría siguen siendo claves, por ejemplo, para calibrar los algoritmos satelitales [32–36] y para la identificación de la composición del CDOM/*f*DOM [3,11,19,22,37], mostrando que la combinación de análisis de laboratorio con muestras *in situ* y la aplicación de algoritmos satelitales permite obtener resultados más completos y robustos, así como aumentar las observación espaciales y temporales e inferir causas y efectos potenciales, con gastos logísticos reducidos [27,36,38–41].

Aunque es conocido que diferentes usos de suelo tienen efectos en el origen y composición del CDOM que llega a los cuerpos de agua [1,2,8], así como algunos de sus efectos en la biogeoquímica y composición bacteriana de los ecosistemas acuáticos [13,19,42], sin embargo, existe escasa o ninguna evidencia sobre la influencia directa o indirecta del CDOM/*f*DOM en el sistema de carbonatos (pH, DIC, A_T), de los estuarios o zona costera. En Chile, hay pocos o casi ningún estudio que se enfoque en la relación del cambio y uso de suelo u otros parámetros ambientales con el CDOM, y sus efectos en el sistema de carbonatos de las zonas estuarinas y costeras. Tampoco está claro si los cambios de uso de suelo tienen efectos espacio-temporales en la disponibilidad de CDOM en las zonas costeras para series de tiempo amplias. Considerando este punto, otras investigaciones han sugerido el desarrollo de algoritmos satelitales locales para la estimación de CDOM

[21,32,35,36,40,43–50], pero solo se han aplicado a fechas y lugares específicos. Además, estas investigaciones han concluido que la estimación y distribución del CDOM en las aguas estuarinas y costeras sigue siendo un reto debido a la variedad de factores que influyen, así como la complejidad y la alta variabilidad temporal de estas aguas [30,51–53]. Considerando los vacíos de información acerca de estas interrogantes en Chile, especialmente en la Patagonia norte, en la cual se desarrollan dos de las principales actividades económicas del país que es la acuicultura (cultivo de mitílidos) y la agricultura de *Solanum tuberosum* o “papa” [54–57], es necesario desarrollar una planificación territorial del borde costero eficiente y sostenible. La presente investigación es una propuesta para comprender de forma multidisciplinaria los efectos que tienen los usos del suelo sobre la química del agua, específicamente el sistema de carbonatos en los estuarios y las zonas costeras adyacentes en las que se desarrolla la acuicultura de mitílidos, utilizando como indicador y nexo entre la tierra y el mar el CDOM.

Teniendo en cuenta lo antes expuesto nos apoyamos en las siguientes hipótesis y objetivos para guiar la investigación:

Pregunta científica

¿Puede el grado de intervención humana en cuencas hidrográficas contrastantes (e.i. cambio de uso del suelo) determinar la disponibilidad de la Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) en la zona costera adyacente, e indirectamente influenciar la dinámica del sistema de carbonato (pH, $p\text{CO}_2$, A_T , DIC) en estas zonas?

Hipótesis

H1: Los usos contrastantes del suelo en diferentes cuencas hidrográficas, una con mayor intervención humana (antropizada) y la otra con menos, se verán reflejados en diferencias en la disponibilidad de la Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) que la escorrentía superficial lleva a la zona costera.

- Predicción 1: La cuenca con más intervención humana (antropizada) tiene mayor disponibilidad de Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) y su contribución de CDOM a la zona costera es mayor que la cuenca con bosque nativo.

H2: La disponibilidad de Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) que llega por escorrentía superficial impacta el sistema de carbonato de la zona costera.

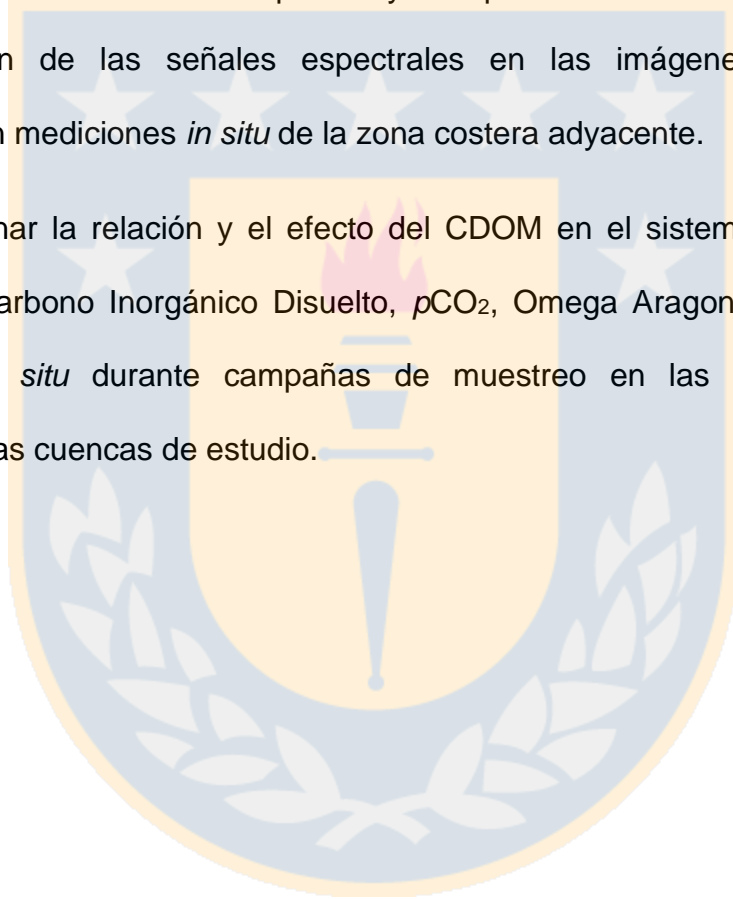
- Predicción 2: Mayor disponibilidad de Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) afecta el equilibrio del sistema de carbonatos, al disminuir el pH, Carbono inorgánico disuelto (DIC), alcalinidad total (A_T), aumentar la pCO_2 y por lo tanto disminuyendo el estado de saturación del Carbonato de Calcio (Omega Aragonita - Ω_{Ar}).

Objetivo General

Analizar la influencia de coberturas del suelo contrastantes, de dos cuencas hidrográficas, una más intervenida por el hombre (antropizadas) y la otra menos intervenida con predominio de cobertura de bosque nativo, para determinar la disponibilidad de CDOM que llegan a la zona costera adyacente y evaluar su potencial influencia en el sistema de carbonato del agua, a través de mediciones *in situ* e imágenes satelitales.

Objetivos Específicos

1. Comparar dos cuencas una con mayor intervención humana en el uso de suelo (praderas, agricultura, urbanización) y otra con menos intervención humana (bosque nativo) y determinar la disponibilidad de CDOM en la zona costera adyacente.
2. Definir la variabilidad espacial y temporal del CDOM mediante la descomposición de las señales espectrales en las imágenes satelitales y compararla con mediciones *in situ* de la zona costera adyacente.
3. Determinar la relación y el efecto del CDOM en el sistema de carbonato marino (pH, Carbono Inorgánico Disuelto, $p\text{CO}_2$, Omega Aragonita) a través de mediciones *in situ* durante campañas de muestreo en las zonas costeras adyacentes a las cuencas de estudio.



CAPÍTULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Uso del suelo y su relación con la Materia Orgánica Coloreada (CDOM)

1.1.1 Uso del suelo

Las interacciones tierra-océano están siendo afectadas no solo por el cambio climático [58–60] sino también por la intensidad y el desarrollo de las actividades antrópicas (por ejemplo, cambio de uso del suelo) [13,26,27,29,61]. Estas actividades se desarrollan a nivel global, con impactos para los ecosistemas acuáticos, modificando los procesos y la biogeoquímica de estos [1,2,14,15,19,62]. El uso y cambio de uso de suelo (LULUC por sus siglas en inglés), se refiere a la manera en la cual las coberturas son utilizadas por el hombre, es decir, describe las actividades que el hombre desarrolla para satisfacer sus necesidades materiales y espirituales, además de producir bienes y servicios [25,63].

Los cambios de uso y cobertura de suelo debido al crecimiento y desarrollo intensivo de las actividades humanas (usos urbano-industrial, agricultura, plantaciones, entre otros) han transformado la superficie terrestre, entre un tercio y la mitad de la superficie del planeta, según estimaciones [24,25,56,64].

El crecimiento poblacional constante ejerce cada vez mayor presión sobre la intensificación de la agricultura para satisfacer las necesidades alimenticias de la población, se espera que para 2050, necesitemos un 60% más de producción de alimentos que en el 2010 [56,64]. Esto conlleva a un aumento en los impactos como la escasez hídrica, la contaminación del suelo y de los cuerpos de agua adyacentes

por el uso de fertilizantes y agroindustriales, entre otros problemas ambientales [56]. En Chile, los usos que han tenido un crecimiento constante debido a la actividad antrópica en los últimos años y que además ocupan un porcentaje importante de la superficie nacional son: praderas y matorrales (39.9%), terrenos agrícolas (4.3%) y las plantaciones forestales (4.1%) [65,66]. En la región de los Lagos donde se localiza nuestra área de estudio, según el Catastro Nacional, los usos que más superficie ocupan son las praderas y matorrales (1 098 868 ha), las plantaciones forestales (96 598.8ha), las áreas urbanas e industriales (16 627 ha) y los terrenos agrícolas (14 220.1 ha).

Según los trabajos de [67–72] se han alertado sobre algunos de los problemas ambientales que tiene el uso de suelo para los ecosistemas acuáticos en Chile, por ejemplo cambios en las escorrentías superficiales, agotamiento de los acuíferos por el regadío intenso [73], la contaminación de los cuerpos de agua por los nutrientes y fertilizantes [74,75], el flujo de materia orgánica desde las cuencas a los ecosistemas costeros que influye en los ciclos biogeoquímicos [72,76], impactos negativos en los servicios ecosistémicos, entre otros problemas ambientales [77].

Los usos y cambios de uso de suelo también juegan un rol fundamental en la exportación de materia orgánica e inorgánica terrestre. Las actividades humanas como la deforestación y la agricultura favorecen el escurrimiento y lavado del suelo, y la entrada de nutrientes, al no haber vegetación que retenga o sirva como trampa de sedimento, para que no lleguen a los cuerpos de agua [78–85]. Estos flujos de material que llegan a los cuerpos de agua (rio, lagos, estuario, zona costera) no solo afectan la calidad del agua sino también la biogeoquímica de los ecosistemas

acuáticos adyacentes [72,78–81,86]. El incremento de materia orgánica desde las cuencas también puede intensificar los procesos de acidificación en la zona costera al favorecerse la disponibilidad de CO₂ por la mineralización y descomposición de la materia, impactando el sistema de carbonatos (bajo pH, alto pCO₂) [72,87–90].

1.1.2 Relación del uso de suelo y el CDOM

La materia orgánica disuelta (DOM por sus siglas en inglés) es la mayor reserva de carbono orgánico biológicamente disponible en los ecosistemas acuáticos, se presenta de manera natural en este medio y contribuye a los flujos de carbono global [3,91–95]. El DOM es definido por su tamaño como la parte del material orgánico que pasa a través de un filtro con un tamaño de poro de menos de 0.45 µm (0.22 - 1.22 µm) [1–3,96]. Entre el 40 y el 60 % de la materia orgánica disuelta tiene una fracción ópticamente activa que absorbe la luz en un amplio rango de longitudes de onda visibles y ultravioleta (UV), conocida como Materia Orgánica Disuelta Coloreada o cromofórica (CDOM), o sustancia amarilla o gelbstoff [1,2,11,20,96,97]. El CDOM está formado por moléculas que absorben la luz llamados cromóforos y otras que son capaces de producir fluorescencia (fDOM), es decir, que absorben y reemiten la energía luminosa y se llaman fluoróforos (fDOM), ambas pueden medirse a través de técnicas de espectrometría [2,17,98–103].

El CDOM puede tener un origen alóctono producto de del material terrestre proveniente (del suelo o vegetación) de las cuencas hidrográficas tributarias, en muchos casos da como resultado aguas manchadas de tanino liberado de detritus en descomposición [1–3,11,20,97]. Mientras que el CDOM de origen autóctono proviene del exudado y restos de fitoplancton, y de la degradación de la materia

orgánica producida *in situ* por los organismos vivientes, los cuales son rápidamente mineralizados por las bacterias y otros heterótrofos acuáticos, liberando así nutrientes inorgánicos utilizables por otros miembros de la red microbiana [10,15,19,100]. La composición del CDOM va desde una mezcla compleja de compuestos similares a ácidos húmicos y fúlvicos, con mayor peso molecular, lo que le da un estado más refractario [2,3,97,104,105] hasta compuestos más lábiles como proteínas, lípidos, tirosina, carbohidratos entre otros [15,19,86,95,100,106].

Las fuentes de entrada de CDOM a los lagos, ríos, estuarios o zonas costeras son (1) la vegetación, las hojarascas y otros materiales de las plantas que se descomponen, (2) lavado y lixiviación del material del suelo, (3) restos de pasto marino o algas, (4) el material húmico que aflora de los sedimentos del fondo, (5) el agua que escurre de lluvia, aguas residuales, residuales agrícolas, e hidrocarburos [1–3,19,97,100,107]. Los sumideros de CDOM pueden ser el blanqueamiento por la luz solar que reduce el peso molecular del CDOM y lo deja biodisponible; su consumo por la actividad microbiana; su filtración por los invertebrados bentónicos; y su asimilación por productores primarios [2,13,19,86,100,106]. Algunos de los procesos en los que interviene el CDOM en los ecosistemas acuáticos son: la absorción de las ondas electromagnéticas en el rango energético del espectro (visible y UV); la atenuación de la entrada de luz en la columna de agua, limitando la producción primaria; modificación de las propiedades térmicas de los cuerpos de agua; disminución de la calidad del agua mediante la movilización de metales y productos químicos hidrofóbicos; generación de subproductos de su descomposición, principalmente CO₂ disponible en el agua [1,2,8,13,19,100,108].

Según algunos autores Coble (2007), Bauer y Bianchi (2011) y Jørgensen et al. (2011) [2,94,95] las estimaciones de la contribución de CDOM al carbono orgánico disuelto total (COD) en el océano han oscilado entre 20% y 70%, con los valores más altos en las regiones costeras, debido a los aportes fluviales dominantes. En un artículo publicado en *Estuaries and Coasts* por Stedmon et al. [92] reveló que, en un estuario danés, el uso de la tierra tenía un impacto significativo en la calidad y la cantidad de las cargas de materia orgánica disuelta en las aguas receptoras. Las subcuencas boscosas de la cuenca aportaron una cantidad significativa de materia orgánica disuelta durante todo el año, pero especialmente durante la estación de las lluvias. Las áreas caracterizadas por el uso de tierras agrícolas contribuyeron con un flujo menor y más constante de materia orgánica disuelta al estuario durante todo el año. El estudio concluyó que, aunque las tierras forestales aportan más materia orgánica disuelta que las agrícolas, los nutrientes ligados a este material pueden ser menos biodisponibles que los de las tierras agrícolas. Esto puede variar entre las regiones y también va a depender de otros factores como la precipitación, la superficie ocupada por cada uso, entre otros factores [109–111].

Otros estudios se enfocan más en el origen y la calidad del CDOM que llega a los lagos, ríos, estuarios o zona costera [3,8,10,11,20,85,112]. Wilson y Xenopoulos (2009), Sickman et al. (2010), Fortner et al. (2012), Haregeweyn et al. (2015), Lambert et al. (2017) y Razali et al. (2018) [26,79,86,113–115] plantean que los usos agrícolas, ganadero y urbanos contribuyen a la exportación de nutrientes (por ejemplo, fósforo, nitrógeno) y aportan CDOM con una composición mayor de componentes similares a las proteínas, lípidos y carbohidratos, además de los

compuestos similares a los húmicos. Debido a que el uso agrícola favorece la actividad microbiana del suelo, la materia orgánica terrestre juntos con nutrientes derivados de fertilizantes y pesticidas escurren hacia los cuerpos de agua, conformando el CDOM alóctono y favoreciendo en muchos casos procesos como la eutrofización [75,82,83,86,91,92,116–120]. Por otro lado, los estudios de Fellman et al. (2010), Stedmon et al. (2007), Williams et al. (2010) y Shao y Wang (2020) [3,10,112,121] revelaron que los bosques y los humedales aportan mayor cantidad de compuestos similares a los húmicos húmicos y fúlvicos. Todos los estudios anteriores coinciden que los compuestos similares a los húmicos y fúlvicos, la aromaticidad y el alto peso molecular son elementos que caracterizan al CDOM terrestre o alóctono.

Las pendientes espectrales (S) de la absorbancia que se obtiene de los análisis de espectrometrías aplicados a las muestras de CDOM y las relaciones de estas pendientes (SR) son utilizadas para diferenciar el origen de este a partir de características como composición, peso molecular, aromaticidad, la biodisponibilidad y otros [3,8,11,20,122]. La pendiente espectral de la absorción del CDOM ($aCDOM$) en las longitudes de onda visibles, $S(350-400)$, está relacionada con la composición de los ácidos húmicos o fúlvicos [8,123,124], y en las longitudes de onda ultravioleta (UV), $S(275-295)$, está relacionada con la fuente terrestre de CDOM [1,11]. Algunos estudios [1,8,11,20] plantean que valores altos de $S_{275-295}$, SR y valores bajos de $S_{350-400}$ sugieren mayor degradación, menor peso molecular del CDOM, mayor exposición a procesos fotoquímicos (foto-oxidación, foto-blanqueamiento) y bacterianos, y mayor contribución del fitoplancton, esto se

corroborar además con altos valores de clorofila. Además, relacionan estas condiciones con aportes terrestres de usos agrícolas y urbanos, que contribuyen con nutrientes y favorecen el crecimiento de fitoplancton [3,8,10,11]. Mientras que valores bajos de S₂₇₅₋₂₉₅, SR y altos de S₃₅₀₋₄₀₀ se relacionan con un mayor peso molecular (mayor contenido en lignina, ácidos fúlvicos y húmicos) y menor degradación [1,8,11,20]. Además, se relaciona con aporte terrestres de bosques y humedales [3,8,11,121,125].

1.2 Relación de la Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) con el sistema de carbonatos en la zona costera y sus posibles implicancias para los organismos calcificadores.

1.2.1 Sistema de Carbonato

A escala global, las actividades humanas impactan el intercambio de gases entre el aire y la superficie del mar, lo que ha promovido una absorción oceánica de aproximadamente un tercio de las recientes emisiones antropogénicas de CO₂ [126,127]. Los océanos actúan como sumidero y almacén de dióxido de carbono atmosférico [126,128], proceso que genera una alteración de la química de los carbonatos del agua de mar, por ejemplo, entre los más estudiados esta la acidificación de los océanos (OA), que consiste en el aumento de la acidez del agua del mar como consecuencia de la entrada de CO₂ que reacciona con el agua y baja su pH [129–131]. El pH de la superficie del océano ya ha caído 0,1 unidades, lo que representa un aumento del 30% en la acidez [130]. Se espera que siga disminuyendo lo que probablemente tendrá consecuencias sustanciales para los ecosistemas marinos [129,132].

La acidificación del océano, como consecuencia en la entrada de CO_2 ya sea por el cambio climático global, el cambio de uso del suelo o del aumento de las emisiones de CO_2 antropogénico a la atmósfera, provocaría un desequilibrio en las cantidades de carbonato y bicarbonato y una tendencia a la disolución del CaCO_3 [129]. Afectando la proporción del sistema de carbonatos que es un regulador importante del pH en el agua de los océanos y de las zonas costeras, y que está conformado por ácidos y bases conjugadas, el dióxido de carbono gaseoso, ácido carbónico, iones bicarbonato y carbonato para la formación de carbonato cálcico [126,128–130,133].

Algunos autores [94,129,133–137] plantean que los cambios en la química de los carbonatos pueden modificar las tasas y los destinos de la producción primaria marina y la calcificación, debido a que el océano costero alberga entre el ~15% y el ~30% de la producción primaria oceánica y el ~80% del enterramiento de materia orgánica. También se dice que alberga la mayor parte de la producción oceánico-bentónica de CaCO_3 , el ~20% del stock de CaCO_3 oceánico pelágico superficial y el ~50% de la deposición de CaCO_3 oceánico [134,135]. De aquí la importancia de que se mantenga el equilibrio en el sistema de carbonatos.

La formación y la disolución del carbonato de calcio depende de su estado de saturación (parámetro Ω), obtenido a partir de la concentración de los iones de carbonato y de calcio en relación con el producto de solubilidad estequiométrica (k^*sp), que se refiere a la cantidad de carbonato de calcio (aragonita, calcita o calcita alta en magnesio) que puede ser disuelto a determinada temperatura, salinidad y presión [126,129,130,133,137].

$$\Omega = \frac{Ca^{2+} \times CO_3^{2-}}{K^*_{sp}} \quad (1)$$

Al estar el $CaCO_3$ sobresaturado en el agua ($\Omega > 1$) se espera que estimule la calcificación, pero cuando el estado del $CaCO_3$ es insaturado ($\Omega < 1$) tiende a la disolución de las conchas y esqueletos de carbonato de calcio, y si el estado de saturación es igual a 1 el agua está en equilibrio termodinámico en relación con el carbonato de calcio [126,128,129,133]. La calcificación depende en gran medida del “estado de saturación” del agua del entorno. Esta saturación depende de muchos factores, como la temperatura del agua y la presión [138] (Fabry et al., 2008). Las aguas superficiales son las de mayor concentración de carbonato cálcico, mientras que las aguas frías y profundas albergan una mayor cantidad de dióxido de carbono y poseen una menor presencia de carbonato cálcico, siendo por tanto más ácidas que las aguas cálidas [126,128,129,139].

En la zona costera y estuarina el sistema de carbonatos puede estar influenciado por procesos o factores naturales y antropogénicos que varían significativamente los valores locales de pH y los estados de saturación de minerales carbonatados [126,133,134,137,140]. Por ejemplo, cambios en la temperatura y actividades biológicas tales como la fotosíntesis o la producción primaria favorecen la absorción biológica de CO_2 aumenta el pH, la concentración de iones de carbonato y el omega (Ω), mientras que la respiración hace el proceso contrario [128,129,141]. Otros factores como: la re-mineralización y degradación de la materia orgánica, la precipitación y disolución del carbonato de calcio, la entrada y mezcla de agua dulce de los ríos y de escorrentía superficial contribuyen a la acidificación natural de la zona costera, pero las entradas en exceso o constantes de materia orgánica disuelta

terrestre por actividades antrópicas como el cambio y uso del suelo pueden intensificar la acidificación [72,94,126,128,134,136,141].

1.2.2 Relación de la Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) con el sistema de carbonatos en la zona costera.

Los flujos de materia orgánica desde tierra varían significativamente la química de las aguas del río y de este a las zonas costeras[13,72,87,94,126,142]. La descarga fluvial contribuye de forma significativa a los depósitos de materia orgánica e inorgánica marina en los entornos cercanos a la costa [72,94,143,144]. La variedad de factores naturales (por ejemplo, geológicos y climáticos) y antropogénicos (densidad de población y uso del suelo) [92,94,143,145,146] dan un origen variado y complejo a la biogeoquímica fluvial [147]. Por ejemplo, el carbono inorgánico disuelto (DIC por sus siglas en inglés) proviene de la meteorización de rocas carbonatadas y de silicatos [87,148], mientras que los suelos aportan por lixiviación ácidos carbónicos producto de la descomposición de materia orgánica como hojas, ramas, entre otros. A esto se le suma la materia orgánica disuelta y particulada, y los procesos de respiración y re-mineralización de esta, como parte de la dinámica de los sistemas acuáticos [10,13,19,72,87,94].

Como se ha mencionado anteriormente (epígrafe 1.1, 1.2), los aportes de origen terrestre de materia orgánica disuelta coloreada (CDOM) por actividades antrópicas pueden influir en la disponibilidad y composición del CDOM, el cual procesos y ciclos biogeoquímicos en los ecosistemas acuáticos. Entre los ciclos en los que influye uno de los más importantes a nivel global es el ciclo del carbono. Como resultado de su foto-degradación, la re-mineralización y la degradación bacteriana, genera

CO₂ como subproducto que queda biodisponible y pasa a formar parte de las reacciones químicas que se dan en el agua de mar [17,72,78,95,142,146,149,150]. La disponibilidad de CO₂ en el agua de mar unido a otros factores como la temperatura pueden alterar el equilibrio del sistema de carbonatos.

Lapierre y colaboradores [13] evaluaron el potencial de carbono terrestre, a partir del CDOM, para convertirse en CO₂ y su impacto en las emisiones de carbono acuático a escala continental. Los análisis proporcionan evidencia empírica que la proporción de carbono orgánico disuelto biológicamente degradable permanece constante y la degradabilidad fotoquímica aumenta con la influencia terrestre. Sugiriendo que el potencial de degradación del DOC terrestres aumenta con el aumento de las cantidades de CDOM terrestre dando lugar a un aumento de las emisiones de CO₂ en el agua. También sugieren que pueden existir otros factores físicos que modulen el impacto del CDOM sobre la dinámica del CO₂ acuático, por ejemplo, el área, la profundidad, el tiempo de residencia del agua, la exposición a la luz solar (o foto-degradación) o los aportes de agua subterránea.

Por otro lado, en el estudio de Fasching y colaboradores [19], evaluaron la relevancia del DOM terrícola para los flujos de carbono mediados por los microorganismos, determinaron la fracción biodisponible del DOM y la eficiencia del uso del carbono microbiano (CUE), y relacionaron estas medidas con la presión parcial de CO₂ en los arroyos, para esto utilizaron como indicador el CDOM terrestre quien le confiere el color marrón (pardeamiento del agua). Estos autores concluyeron que el alto peso molecular y aromaticidad, así como elevadas contribuciones de componentes de tipo húmico caracterizaban al CDOM terrestre.

También encontraron que los microorganismos metabolizaban este material a costa de una baja eficiencia del uso del carbono (CUE) y cambiaban la composición del CDOM hacia compuestos menos aromáticos y de bajo peso molecular. La respiración la relacionaron con la sobresaturación de CO₂ en las corrientes. Estos hallazgos implican que el CDOM terrestre (DOM terrestre) es más respirado por los microorganismos que incorporado a su biomasa, y que esto conduce a que al carbono terrígeno derivado forme parte de la reserva de CO₂ de los arroyos y que potencialmente se desprende hacia la atmósfera.

Según Roiha y colaboradores [15], en la región subártica, el carbono alóctono, procedente del CDOM terrestre, es un importante regulador del crecimiento bacteriano en las aguas dulces. Estos autores observaron que, a medida que aumenta el carbono de origen terrestre en las aguas dulces subárticas, la reserva de recursos que sustenta a sus comunidades microbianas y su metabolismo está cambiando, con consecuencias para la productividad acuática general. Es decir, los flujos carbono terrestre fresco (mediante el CDOM y nutrientes asociados) contribuyeron a un mayor crecimiento bacteriano en estanques y desembocaduras de ríos comparado con los grandes lagos con producción autóctona de carbono de origen algal.

Según lo planteado por Gonçalves-Araujo et al. (2016), Fasching et al. (2014), Lapierre et al. (2013) y Roiha et al. (2016) [13,15,19,98], existen evidencias de que la cantidad y la composición del CDOM terrestre en los cuerpos de agua contribuyen a la acumulación y ciclo del CO₂ acuático, ya sea por degradación fisicoquímica o bacteria, modificando la biogeoquímica de los ecosistemas acuáticos. La cantidad

de entregas terrígenas de CDOM a las corrientes puede aumentar la cantidad de carbono que potencialmente está disponible para los microorganismos, mientras que su composición afecta su destino metabólico en el compartimento microbiano. Esto quiere decir, que el CDOM es preferentemente respirado y tiene poca transferencia trófica a la red alimentaria microbiana, por una baja eficiencia de uso de carbono, lo que puede contribuir a la sobresaturación de CO_2 y la evasión a la atmósfera. Estas modificaciones en los parámetros fisicoquímicos, y en especial en el sistema de carbonato (alto $p\text{CO}_2$, bajo pH) del agua pueden tener consecuencias para la dinámica de la vida marina, por ejemplo, para los organismos calcificadores como moluscos, corales y otros [89,151,152].

1.2.3 Posibles implicancias para los organismos calcificadores

La composición química del agua del mar amortigua los grandes cambios de pH. Sin embargo, un gran aumento del dióxido de carbono puede reducir la disponibilidad de carbonatos, e incluso hacer que el agua del mar se vuelva corrosiva [126,128–130]. El carbonato de calcio se encuentra normalmente en dos formas: calcita y aragonita, los organismos usan una u otra forma en sus estructuras calcáreas [128]. Una importante consecuencia de esta creciente acidez es la reducción del carbonato disponible y necesario para las especies marinas. Los organismos calcificadores como los corales, estrellas marinas, ostras, cangrejos, gambas, mejillones, langostas, cocolitóforos (un tipo de fitoplancton), pterópodos (caracoles marinos) y foraminíferas (plancton relacionado con las amebas) que construyen sus esqueletos y conchas con carbonato de calcio, y las algas coralinas que producen calcita de magnesio, se ven especialmente amenazados o presentan

especial sensibilidad a los procesos de acidificación del océano [130,153]. Esto podría llevar al colapso de muchas especies como: ostras, mejillones, cangrejos y langostas [128,138,153–155], con consecuencias sobre los ecosistemas y las cadenas alimenticias, llegando a afectar incluso a los animales de mayor tamaño de los océanos, así como a muchas pesquerías comerciales y una cantidad importante de la producción de acuicultura mundial [138,155].

Según las observaciones de Gehlen et al. y Orr et al. [130,139] la capacidad de calcificación, es decir la capacidad del organismo de construir su estructura de carbonato de calcio, es mayor cuando el pH es alto y el agua está “saturada” de iones carbonato, mientras que el crecimiento de esta especie disminuye si el nivel de saturación desciende y baja el pH, como ocurre en aguas más profundas. Aunque los iones de calcio abundan en el océano, por lo que no son un factor limitador. Sin embargo, la cantidad de iones carbonato es más variable y escasa, por lo que puede limitar el proceso de calcificación [156]. Según Hoegh-Guldberg et al. [157], casi un 30% de los corales tropicales del mundo han desaparecido desde 1980, como consecuencia del calentamiento global y la acidificación de los océanos. Grandes cantidades de dióxido de carbono influye en un crecimiento más lentos, menos robustez y los esqueletos que producen los corales son más débiles [157]. Si esto se mantiene los arrecifes de coral desaparecerían lo que repercutirá en costos de miles de millones de dólares anuales, debido a las pérdidas en la pesca, el turismo y los servicios de protección costera [154]. Por otro lado, el estudio de Jokiel y colaboradores del año 2008, reveló una reducción de aproximadamente el 86% en el crecimiento de algas coralinas en aguas acidificadas. Las algas coralinas

juegan un papel importante en el crecimiento y estabilización de los arrecifes, ya que son sus principales calcificadores. También contribuyen en los procesos de sedimentación, y sirven de alimento para el erizo de mar, el pez loro y muchas especies de moluscos [158,159].

La acidificación de los océanos también afecta las tasas de crecimiento [160], disminución de la capacidad reproductiva [161], mayor vulnerabilidad a la enfermedad [162], cambios en el comportamiento de algunas especies [163] y otros procesos biológicos y fisiológicas vitales, como la respiración y funciones del sistema nervioso también podrían verse afectadas [153,160,163,164]. Todos los impactos antes mencionados, tendría un efecto dominó en las cadenas alimenticias y los ecosistemas [160].

En Chile, la acidificación del océano y sus impactos en los organismos ha despertado el interés en las últimas décadas [165–169]. Se han desarrollado estudios [89,151,170–176], importantes sobre los impactos de la acidificación del océano sobre organismos calcificadores, que son los más vulnerables, y que además tiene importancia comercial para el país por ejemplo los mejillones (*Mytilus chilensis*, *Mytilus edulis*). Algunos de los trabajos evaluaron la respuesta inmune de organismos como el mejillón comestible *Mytilus chilensis* con los efectos combinados de la acidificación del océano y la infección bacteriana [172]. Saavedra y colaboradores en el año 2017 [173], evaluaron las influencias del hábitat local en la alimentación y respiración de los mejillones intermareales (*Perumytilus purpuratus*) expuestos a niveles elevados de $p\text{CO}_2$. Los autores observaron que las tasas de alimentación de los mejillones tienden a aumentar a valores elevados

de $p\text{CO}_2$ en el agua de mar, sin embargo, esta respuesta fue variable entre regiones (centro y sur de Chile) y hábitats locales (con y sin influencia de río). Sus resultados indicaron que los organismos influenciados por los ríos tienden a compensar las reducciones en el costo metabólico generado por el elevado $p\text{CO}_2$, al satisfacer sus demandas de energía, en contraste con los organismos no influenciados por los ríos [173]. Por otro lado, Navarro y colaboradores [170] evaluaron el impacto de la exposición a niveles elevados de $p\text{CO}_2$ en los procesos fisiológicos de juveniles de mejillones *Mytilus chilensis* en un sistema de mesocosmo. Estos autores observaron que a niveles altos de $p\text{CO}_2$, la tasa de absorción, la eficiencia de absorción y el consumo de oxígeno se redujo significativamente, lo que indica una depresión metabólica. Estas respuestas fisiológicas de los mejillones se tradujeron en una reducción de la energía disponible para el crecimiento.

Todos los estudios mencionados anteriormente, concluyen que niveles altos de $p\text{CO}_2$ en el agua de mar tienen un efecto negativo en la salud de los organismos, especialmente los mejillones, lo cual implicaría consecuencias para la acuicultura de esta especie durante la exposición a condiciones ácidas [170–174]. Por lo que sigue siendo necesario continuar los estudios y monitores de las condiciones ambientales que impactan el sistema de carbonatos y favorecen la acidificación del océano.

1.3 Acoplamiento de la teledetección actual y las mediciones *in situ* con algoritmos empíricos para la estimación y monitoreo de la Materia Orgánica Coloreada (CDOM).

1.3.1 El uso de la teledetección para color del océano.

La teledetección espacial es definida no solo como “*la técnica que permite adquirir imágenes de la superficie terrestre desde sensores aéreos o espaciales, suponiendo que entre la tierra y el sensor existe una interacción energética (...)*” sino también como el posterior almacenamiento, tratamiento, interpretación y análisis de las imágenes, para una determinada aplicación [177]. La observación terrestre que realizan los satélites de recursos naturales facilita la obtención de datos a alta frecuencia temporal, cubre superficies más amplias y permite estudios por períodos de tiempo largo, complementando los datos adquiridos en campañas de terreno [178–180].

El color del océano está determinado por la interacción entre la luz incidente en el agua y las partículas y sustancias presentes en ella [181,182]. Los datos se obtienen a partir de la medición de luz proveniente del agua, en la región del espectro visible. La literatura sobre la óptica de las aguas naturales antes de 1970 sugería que la reflectancia difusa del agua contenía información sobre el agua misma y sus constituyentes, es decir, sedimentos, materia orgánica disuelta y suspendida [182]. Con los avances en las técnicas de teledetección espacial y el desarrollo de sensores más precisos y complejos dentro de los satélites de observación de la Tierra, se han abierto nuevas perspectivas para abarcar todos aquellos aspectos del estudio del océano, sus interacciones y dinámica [183]. La teledetección del color del océano tiene como objetivo recuperar las propiedades

del agua de mar en la región visible del espectro, a partir de las imágenes satelitales que observan los océanos y las áreas costeras [184]. Los algoritmos satelitales de color del océano relacionan el color del agua (es decir, el espectro de radiación justo debajo de la superficie) con los componentes del agua (por ejemplo: sólidos suspendidos totales, turbidez, clorofila-*a* y materia orgánica disuelta coloreada) [184].

1.3.2 Estimación de CDOM satelital

Las técnicas tradicionales de monitoreo de CDOM se basan en estaciones de muestreo puntuales y se miden en laboratorio mediante técnicas de espectrofotometría para medir la absorbancia y fluorescencia, que han sido utilizadas con éxito para estimar clorofila, CDOM y DOC. Estos coeficientes de absorción de CDOM *in situ* son precisos y en ubicaciones específicas, por lo que requieren mucho tiempo y mano de obra cuando se cubren grandes áreas de agua [34,36,185]. Mientras que las técnicas de teledetección tienen la ventaja de que pueden abarcar grandes escalas espaciales y temporales, además de trazabilidad para mapear patrones espacio-temporales de CDOM en series temporales largas al mismo tiempo que se reduce el costo por muestra [36,186].

El coeficiente de absorción espectral de materia orgánica disuelta coloreada o cromófora ($a_{CDOM}(\lambda)$), es una variable de interés mundial que tiene amplia aplicación en el estudio de procesos biogeoquímicos [2,43,186]. En la actualidad existen investigaciones que han desarrollado algoritmos para mejorar la precisión de las estimaciones de CDOM basadas en la reflectancia de detección remota [21,32,43–45,47,48,50,187–194]. Algunos de estos algoritmos son métodos

empíricos que establecen relaciones estadísticas entre los coeficientes de absorción de CDOM y la reflectancia de los satélites para un lugar o caso de agua específico [45,195,196].

Cabe señalar que la estimación con precisión del CDOM para aguas continentales y costeras sigue siendo un desafío comparado con las estimaciones de CDOM para el océano abierto. Porque la señal óptica del CDOM tiende a superponerse u oscurecer las señales espectrales de otras sustancias ópticamente activas, como la clorofila a (Chla) y la materia suspendida total (TSM) [51,197,198]. Por lo tanto, las investigaciones actuales se enfocan en perfeccionar los algoritmos satelitales, compararlos, validarlos con mediciones *in situ* y desarrollar algoritmos locales [52,53].

Las imágenes de los satélites Landsat 7 (ETM+) y 8 (OLI) son ampliamente usados para estimar CDOM a partir de algoritmos de base empírica [18,39,45,48,199–201]. Las bandas 1 a 4: azul, verde, rojo y longitudes de onda del infrarrojo cercano (0,45 a $0,52 \mu\text{m}$, $0,52$ a $0,60 \mu\text{m}$, $0,63$ a $0,69 \mu\text{m}$, $0,76$ a $0,90 \mu\text{m}$, respectivamente) son las más utilizadas en los algoritmos [18,33,39,45]. Además, tiene la ventaja de mayor resolución temporal sobre todo para series de tiempo amplias y una resolución espacial de 30 m [18,39,45,48,199–201]. Aunque el sensor OLI presenta mejoras sustanciales, comparado con otros sensores, para abordar el CDOM y cuestiones relacionadas con los cuerpos de agua y la zona costera, porque tiene mayor sensibilidad radiométrica de datos de 16 bits y mejor relación señal/ruido. Además, proporciona una banda más del visible, la Banda 1 (costas/aerosoles), con un rango espectral entre 433-453 nm, que se mueve cerca de la banda de

absorbancia de 440/443 nm que ha sido utilizada por varios investigadores para estimar las concentraciones de CDOM [18,39,45,48,199–201].

La teledetección es un componente clave para avanzar en el monitoreo, el modelado y la comprensión de los flujos superficiales terrestres/oceánicos y los ciclos biogeoquímicos, así como los atributos biológicos/físicos subyacentes que regulan las interacciones entre la tierra, el océano y la atmósfera. Además, puede ser un método sólido para completar los muestreos directos y llenar los vacíos entre las campañas de campo [45,48].

1.4 Planteamiento del problema

Existen muchos problemas ambientales globales como la contaminación del agua, la acidificación de los océanos, la desertificación y otros; asociados ya sea a la actividad del hombre o al cambio climático [25]. En las últimas décadas el uso y cambio de uso o cobertura del suelo pasó de un problema local a un problema global debido a que estos cambios están siendo crecientes y constantes por la presión que ejerce el desarrollo y el crecimiento poblacional sobre los recursos, impulsados por la necesidad de proporcionar alimentos, energía y dar refugio a más de seis mil millones de personas. Las tierras de cultivo, los pastizales, las plantaciones y las áreas urbanas se han expandido en las últimas décadas, acompañadas de grandes aumentos en el consumo de energía, agua y fertilizantes, junto con considerables pérdidas de la biodiversidad [25,202,203].

Los cambios de uso del suelo que ocurren en las cuencas hidrográficas generan alteraciones en los sistemas fluviales que son nexos entre la tierra y el océano [10,204]. Algunos autores mencionan que los flujos terrestres hacia los cuerpos de

agua y hacia la zona costera están constituidos principalmente por materia orgánica e inorgánica, disuelta y particulada, que por lo general es heterogénea debido a sus orígenes y características asociadas a la litología, la vegetación, el clima y otros procesos naturales; pero se pueden ver afectados en cuanto a cantidad y calidad cuando las cuencas sufren modificaciones antrópicas como el cambio de uso del suelo [81,82,205].

El origen, la dinámica y la composición química de la Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) en los sistemas acuáticos es complejo y los estudios no llegan todavía a conocer todos los impactos que puede generar en los ecosistemas acuáticos, especialmente en las zonas costeras y estuarios, por la complejidad de procesos con los que interactúa [2,3,97,99,104]. Se plantea que el CDOM terrestre impacta en los ecosistemas al influir en fotoquímica acuática, la producción primaria y los procesos tróficos relacionados, pero estas interacciones todavía no están del todo estudiadas [13,104,206]. El predominio de su componente alóctono puede modificar la química del agua incrementando la acidificación natural de los sistemas fluviales en las zonas costeras, porque entre otros compuestos aporta CO₂ al agua, resultado de procesos como la foto-degradación, la re-mineralización y la degradación bacteriana [2,10,19,207–209]. Efectos como la disminución del pH y aumento CO₂ tiene consecuencias para el equilibrio del sistema de carbonatos y en la saturación del carbonato de calcio (CaCO₃), con consecuencias para la vida marina, por ejemplo, para los organismos calcificadores como moluscos, corales y otros, ya que dependen del sistema de carbonatos para formar sus conchas o esqueletos [89,130,136,137,152–154,157,170,210].

Las cuencas de Chile están siendo fuertemente intervenidas por el hombre, se está sustituyendo el bosque nativo por plantaciones forestales, agricultura-pastizales y el uso urbano [67,72,211]. Por ejemplo, la Isla de Chiloé en el año 2013 le aportó el bosque nativo al uso de plantaciones 967,34 ha, aumentando así en un 0.5% del año 1998 al 2013, mientras que el bosque nativo disminuyó en 1.1% en el mismo período. Esto cambios generan modificaciones en los parámetros químicos del agua de escorrentía superficial, debido a la composición y concentración en los aportes de materia que llega a la zona costera [19,72,105]. Lo cual puede generar a mediano y largo plazo conflictos por los impactos negativos que puede sobre todo en renglones económicos de importancia para el país, como el desarrollo de la acuicultura de mitílidos que se concentra en la Región de los Lagos, al afectar la producción de estos organismos [55,56].

Debido a la importancia que estos organismos calcificadores tienen para la economía del país, es importante estudiar como otras actividades económicas que se desarrollan en las zonas cercanas como las praderas y la agricultura pueden influir en las condiciones ambientales que estas especies necesitan para crecer, desarrollarse y reproducirse. Utilizando con indicador y nexo entre la tierra y el mar el CDOM y sus características, por ejemplo, su origen y composición que influye directamente en las propiedades fisicoquímicas del agua y favoreciendo la actividad microbiana, entre otros [2,3,97,99,104]. Por eso es relevante estudiar la acidificación en la zona costera para entender la influencia que tienen las actividades humanas como el uso y cambio de uso de suelo en los aportes de CDOM que llegan a la zona costera y la conexión que esto tiene con la vida, los

ciclos y procesos biogeoquímicos del ecosistema marino. Con el fin de saber cómo preservarlo y mitigar esos efectos que son muchas veces locales y las soluciones no conllevan grandes gastos de recursos sino un monitoreo o una mejor planificación territorial de las actividades económicas establecen y desarrollan en las zonas costeras.

Con esta tesis se busca llenar los vacíos de información, especialmente en Chile, sobre la interacción entre el cambio de uso de suelo y el CDOM, y los impactos de este en el sistema de carbonatos para dar respuestas a preguntas sobre la relación que existe entre los procesos y efectos que pueden tener los usos antrópicos, en cuencas costeras, así como aumentar la poca información y datos que hay sobre la disponibilidad de Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) en el agua de la zona y la importancia que tiene esta variable debido a su composición, origen y su influencia en los ciclos biogeoquímicos y bacterianos que se dan en los ecosistemas acuáticos, así como la relación que puede tener los usos de suelos en la entrada de este compuesto a los cuerpos de agua. De ahí la importancia de este proyecto que puede ayudar a entender un poco más los efectos del uso de suelo sobre la calidad del agua de la zona costera y sus consecuencias para los organismos que la habitan.

Entre las novedades de esta investigación está relacionar y comprender la influencia del CDOM sobre el sistema de carbonatos en la zona costera, comparando las diferencias en la disponibilidad, origen y composición del CDOM aportado por dos cuencas hidrográficas con usos contrastantes. Además, de la adaptación de un algoritmo empírico satelital para estimar el CDOM y compararlo con las mediciones

in situ de este. Aprovechando las ventajas ópticas que tiene el CDOM, para estimarlo a partir de la teledetección de imágenes satelitales, lo cual permite utilizarlo como una herramienta para el monitoreo espacial y temporal (ejemplo series temporales) de los impactos del cambio de uso del suelo a largo plazo, los efectos del propio CDOM e inferir que otros parámetros como la precipitación, la clorofila, la temperatura superficial, entre otros, pueden influir en la disponibilidad y dinámica del CDOM en las zonas costeras.



CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Caracterización del área de estudio

La investigación se realizó en dos cuencas fluviales con cobertura de suelo contrastantes, ubicadas en la Isla Grande de Chiloé ($-42^{\circ}35'39''\text{S}$ y $-73^{\circ}58'05''\text{O}$), Región de los Lagos, Chile (Fig. 1, artículo 1). La cuenca del Río Colu, ($-42^{\circ}15'14''\text{S}$, $-73^{\circ}26'39''\text{O}$) (Fig. 1a), presenta mayor intervención antrópica; mientras que en la cuenca de Río Yaldad, ($-43^{\circ}05'28''\text{S}$, $-73^{\circ}45'36''\text{O}$) (Fig. 1b) muestra predominio de bosque nativo. El Río Colu tiene una extensión de 16.976 km (cuenca 77.31km²). El Río Yaldad tiene una longitud de 17.426 km (cuenca 271.06 km²), donde alrededor del 23% del área está dentro del Parque Tantauco con fines de conservación (www.bcn.cl y www.dga.cl) [212,213]. Ambos ríos nacen de lagunas, Lago Popetán y Lago Yaldad, respectivamente y desembocan al mar interior de Chiloé.

El clima es templado marítimo lluvioso, con temperatura promedio de 11°C y precipitaciones abundantes todo el año entre 2000 y 4000mm anuales [214–216]; que alimentan los ríos y lagos de la zona y permiten la existencia de una exuberante vegetación clasificada como Bosques Perennes Valdiviano (representada por especies como nalcas, arrayanes, quila, alerce y tepú) [65,66,215]. La geomorfología está caracterizada por “La cordillera de la Costa” hacia el oeste y hacia el este de la isla predominan suaves colinas y llanuras. En la cuenca del Río Colú predominan los Depósitos morrénicos y fluvio-glaciales del Holoceno (limo, arcilla, grava). Mientras que en la cuenca del Río Yaldad se suman Esquistos pelíticos del Triásico, con rocas pelíticas [217]. Según la clasificación World Reference Base (WRB), el suelo predominante en la cuenca del río Colu son los Andosols (Andosols Umbric Aluandic), que se derivan de ceniza volcánica. Estos suelos contienen gran cantidad de materia orgánica y son ricos en aluminio, óxidos de hierro y silicatos [218]. Estos suelos se asocian a materiales ácidos y exceso de precipitación, por lo que aporta un pH bajo al suelo. Los suelos “Andosols” se asocian a materiales ácidos y exceso de precipitación, por lo que aporta un pH bajo al suelo. En la cuenca del río Yaldad además de los Andosols también aparecen los

Cambisols. Los suelos llamados “Cambisols” son moderadamente desarrollados, con remoción de carbonatos o yeso y formación de minerales de arcilla [215,218]. La batimetría en las zonas llega hasta los 140 metros de profundidad (Colu -20 a -140m, Yaldad -20 a -100); y predomina la mezcla de las masas de agua [219]. La amplitud de las mareas es de aproximadamente 5 m, con régimen semidiurno durante todo el año [54]. La salinidad superficial en la zona fluctúa entre 28 a 32 PSU, bajando hasta 25 PSU después de fuertes eventos de precipitación [54]. Los menores valores de salinidad se registraron en la boca del río y aumentando hacia el mar. La temperatura superficial del agua fluctuó entre 6.0°C y 16.5°C durante invierno y verano, respectivamente [54,220,221]. Las principales actividades económicas de la zona son: la pesca, la agricultura, la extracción de algas (luga y pelillo) y del musgo *Sphagnum*, el cultivo de mitílidos (choros) y de salmones [55,176,222].

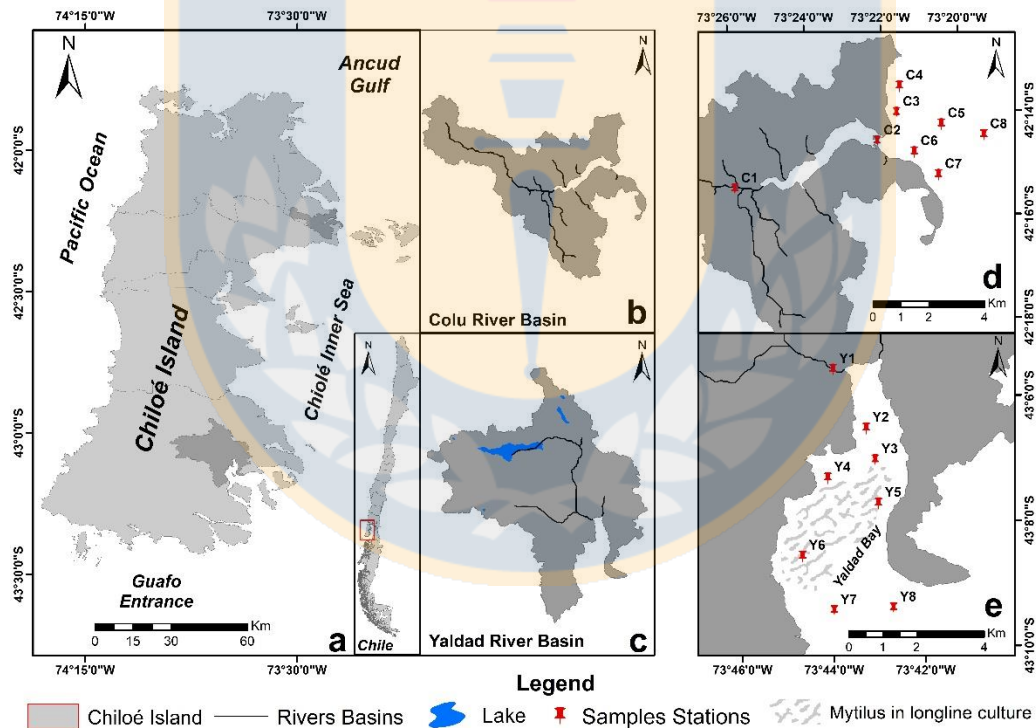


Figure 1. (a) Incluye un mapa general de la isla de Chiloé en el sur de Chile, y un mapa más detallado que destaca la ubicación de ambas cuencas fluviales, (b) el río Colu y la (c) cuenca del río Yaldad. También se incluyen las estaciones de muestreo para cada continuo río-océano costero (d y e, respectivamente). Las estaciones de muestreo se identifican con una chincheta roja seguida de un número del 1 al 8 y la inicial R1 para identificar la estación fluvial. Las líneas grises discontinuas en la Bahía de Yaldad (e) representan la localización y distribución de los palangres de cultivo de mejillones.

2.2 Diseño de Muestreo *in situ*

Se colectaron muestras superficiales durante la mañana y en marea baja (~1m de profundidad) del canal central de los ríos Colu y Yaldad (Fig. 1), su estuario (boca del río) y en su zona costera adyacente (Fig. 1d,e). Se obtuvieron muestras utilizando un balde de plástico limpio y cebado con agua de mar. Las muestras fueron tomadas durante dos días consecutivos en 8 estaciones (1 en río, 1 en boca del río, 2 en estuario, 4 en zona costera) en tres campañas durante el 2019, dos en verano austral y una durante la primavera austral. Se recolectaron muestras para CDOM, A_T , DIC, nutrientes (NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} y $Si(OH)_4$ Nitrato, nitrito, Ácido Silícico, Fosfato), abundancia bacteriana y clorofila (Table 1). Algunos análisis de laboratorio tenían réplicas y pseudo-replicas (ejemplo CDOM, Chla, nutrientes).

Tabla 1. Resumen de la información de muestreo para los datos espacio-temporales físicos, químicos y biológicos, incluyendo la ubicación de las estaciones de muestreo, los períodos de muestreo, los parámetros medidos y los métodos. Nutrientes (Nitrito + Nitrato, Fosfato, Silicatos), DIC- Carbono Inorgánico Disuelto, A_T - Alcalinidad total, pCO_2 - Presión parcial de CO_2 , Ω_{Ar} - Aragonito Omega, CDOM- Materia orgánica disuelta coloreada, $fDOM$ - Fluorescencia de la materia orgánica disuelta coloreada y compuesta por los componentes H.U UVC- Ácidos de tipo húmico UVC, H.UVA- Ácidos de tipo húmico UVA, de tipo proteico, F.A- Ácidos de tipo fúlvico, de tipo tirosina, BA- Abundancia de Bacterioplancton.

Sampling stations	Coordinates (Latitude; Longitude)	Dates/Season	Sampling stations	Coordinates (Latitude; Longitude)	Dates/Season
River (1)	42°15'38.27"; 73°25'42.64"	January 2019 (Austral Summer)	Yaldad River (EY1)	43°05'38.53"; 73°44'07.37"	January 2019 (Austral Summer)
Estuary (2)	42°14'39.70"; 73°22'01.41"		Estuary (EY2)	43°06'34.30"; 73°43'22.68"	
Coastal zone (3)	42°14'05.85"; 73°21'32.36"		Estuary (EY3)	43°07'04.64"; 73°43'10.32"	
Coastal zone (4)	42°13'35.19"; 73°21'28.66"	November 2019 (Austral Spring)	Coastal zone (EY4)	43°07'22.68"; 73°44'11.87"	November 2019 (Austral Spring)
Sea (5)	42°14'18.20"; 73°20'21.91"		Coastal zone (EY5)	43°07'46.14"; 73°43'05.13"	
Coastal zone (6)	42°14'51.14"; 73°21'03.32"		Coastal zone (EY6)	43°08'38.00"; 73°44'43.39"	
Coastal zone (7)	42°15'17.02"; 73°20'24.73"	December 2019 (Austral Summer)	Sea (EY7)	43°09'29.62"; 73°44'00.75"	December 2019 (Austral Summer)
Sea (8)	42°14'29.64"; 73°19'15.17"		Sea (EY8)	43°09'26.01"; 73°42'43.19"	
Measured parameters for stations					
Measured parameters		Depth (m)	Stn	Method	
Temperature (°C)		1	All	Multiparameters and SeaBird SBE-19 plus CTD	
Salinity (PSU)		1	All	Multiparameters and SeaBird SBE-19 plus CTD	
Dissolved Oxygen D.O ₂ (mL L ⁻¹)		1	All	SeaBird SBE-19 plus CTD	

Total Chlorophyll a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1	All	Fluorometric analysis
Nutrients(μM)	1	All	Standard methods [Atlas <i>et al.</i> (1971)]
pH _{NBS}	1	All	Multiparametro (Thermo scientific Orion, Modelo Orion 3 Ross)
A _T ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	1	All	Titulación de Gran (Gran, 1952)
DIC ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)	1	All	TIC-TOC analyzer
pCO ₂ (μatm)	1	All	Software CO ₂ SYS version Excel 2.1 (Pierrot <i>et al.</i> , 2006)
Ω_{Ar}	1	All	Software CO ₂ SYS version Excel 2.1 (Pierrot <i>et al.</i> , 2006)
CDOM (m-1)	1	All	Spectrophotometry (fluorescence spectroscopy)
fDOM (R.U)	1	All	Spectrophotometry (fluorescence spectroscopy)
Bacterioplankton Abundance (BA) (cells mL ⁻¹)	1	All	Epifluorescence

2.2.1 Hidrografía, nutrientes y clorofila-a

Las cuencas hidrográficas de estudio se modelaron usando Modelo Digital de Elevaciones (MED) obtenido de las imágenes del ALOS PALSAR con resolución espacial de 12.5 metros (<https://search.asf.alaska.edu/#/>). Se utilizó la herramienta Hydrology de Spatial Analyst para delimitar la superficie de las cuencas de estudio en ambas zonas. Esto fue complementado con la información previa obtenida de la Dirección General de Aguas (www.dga.cl)

Durante el muestreo, en las zonas costeras adyacentes a los ríos, se hicieron perfiles verticales *in situ* y simultáneos de: salinidad (PSU), temperatura (°C), fluorescencia (mg/m^3), Oxígeno disuelto (mg/m^3), utilizando un CTD (SEA-BIRD 19plus V2 SeaCAT Profiler). Las mediciones de pH (NBS) se hicieron con un Multiparametro (Thermo scientific Orion, modelo Orion 3 Toss) (table 1).

Nutrientes

Las muestras para los nutrientes Nitrato+Nitrito, Fosfato, Silicatos, Nitrito y Nitrato (NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} and SiO_4^{2-}) se tomaron en triplicado y se filtraron mediante filtros de fibra de vidrio GF/F de 0,7 μm . Estas fueron almacenadas en botellas plásticas de 50 mL que se llenaron abarcando entre 80 ó 90% del volumen total. Las muestras se congelaron a -18°C hasta su posterior análisis en la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, mediante las técnicas de Atlas *et al.* (1971) y análisis

manuales con espectrofotómetro de acuerdo a Strickland & Parsons (1972) (ver artículo 1).

Clorofila-a

Las muestras superficiales de clorofila-a y los feopigmentos, se filtraron 200 mL de agua a través de filtros de fibra de vidrio GF/F de 0,7 μm y se congelaron inmediatamente (-20°C) en la oscuridad hasta su posterior análisis por fluorimetría, utilizando acetona (90% vol/vol) para la extracción de pigmentos (fluorómetro Turner 10 AU) según los procedimientos estándar [223,224] (ver artículo 1)

2.2.2 Sistema de carbonatos (pH, A_T , DIC)

pH

El pH (escala NBS) se midió tanto en las muestras de agua dulce como en las de agua de mar utilizando un electrodo de pH combinado Orion 3 Ross, que se calibró con tres tampones de pH trazables (pH 4,01, 7,00 y 10,01).

Alcalinidad Total

Las muestras de alcalinidad total (A_T) se colectaron en botellas de vidrio de 250 ml (Apiezon L®) y se envenenaron con 60 μL de solución saturada de cloruro de mercurio (HgCl_2) para evitar la actividad biológica. Se almacenaron en un lugar fresco y oscuro para su posterior análisis en el “Laboratorio de Ecosistemas Costeros y Cambio Ambiental Global” (ECCA Lab), Centro EULA. El valor de A_T es determinado mediante titulación de Gran (Gran, 1952), utilizando un método de celda abierta (Dickson et al. 2007) mediante analizador semiautomático (AS-ALK2, Apollo SciTech) (ver artículo 1).

Carbono Inorgánico Disuelto (CID)

Se colectaron por duplicado 40 mL de muestra filtrada en viales ámbar. Se utilizó un filtro de fibra de vidrio (GF/F) tamaño poro 0.7 μm , 25 mm diámetro soportado en un porta filtro o swinnex®. Se envenenó con 10 μL de cloruro de mercurio saturado (HgCl_2), se almacenaron en oscuridad y a temperatura ambiente. Para su análisis en el laboratorio (ECCA Lab) mediante analizador automatico “Dissolved Inorganic

Carbon Analyzer” (model AS-C3, Apollo SciTech) (Goyet & Snover, 1993) (ver artículo 1).

2.2.3 Estimación de otros parámetros del Sistema de Carbonatos

Para estimar los parámetros de presión parcial de CO₂ ($p\text{CO}_2$) y el estado de saturación del carbonato cálcico, más concretamente, de omega aragonita (Ω_{Ar}) en las aguas estuarinas y costeras, se utilizaron los datos *in situ* de temperatura, salinidad, nutriente, DIC y A_T. Para salinidad cero (agua dulce) se emplearon mediciones de pH_{NBS} y DIC para las estimaciones de $p\text{CO}_2$ y Ω_{Ar} , ya que es bien sabido que la contribución de los aniones no carbonatados puede sobreestimar las estimaciones de alcalinidad de los ríos, que no pueden contribuir directamente a la $p\text{CO}_2$ [225]. Para la zona estuarina y costera se utilizaron las constantes K1, K2 de Lueker et al. (2000); para las muestras de río se considerado las constantes de disociación del ácido carbónico (K1 y K2) de Millero (1979). En ambos casos de utilizó la constante de equilibrio de KHSO₄ determinada por Dickson y el Bt-Value de Lee et al. (2010). Los análisis se realizaron utilizando el software CO2SYS para MS Excel 2.1 [226] (ver artículo 1).

2.2.4 Composición de la Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM)

Las muestras de CDOM fueron recolectadas de aguas superficiales y filtradas por swinex con filtros GF/F de 0,2 μm , previamente acondicionadas en terreno con 100 mL de agua cromatográfica por triplicado y almacenadas en frascos ámbar de 40 mL, previamente pre-combustionados por 7 - 8 horas a 480°C. Las muestras fueron almacenadas (máximo 72 horas) a una temperatura de 4°C hasta su análisis en el Laboratorio de Bioensayos y Limnología Aplicada, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile. La materia orgánica disuelta (DOM) presenta una fracción cromófora y fluorescente que son medibles ópticamente, denominadas materia orgánica disuelta coloreada o cromófora (CDOM) y materia orgánica disuelta fluorescente ($f\text{DOM}$) [2,17,100–103]. La absorbancia de la CDOM (A_λ) se determinó mediante un espectro de absorbancia UV-2401 UV/VIS (Shimadzu, Duisburg, Alemania) dentro del rango de longitudes de onda de 190 a 800 nm. Esta medición se convirtió en absorción del

CDOM (m^{-1}) de acuerdo con la metodología propuesta por la Asociación Americana de Salud Pública (APHA) [1,122,227]. El coeficiente de absorbancia ($a_{CDOM}(\lambda)$) fue de 440, también conocido como color del agua y se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$a_{CDOM}(\lambda) = 2.303 \times A(\lambda) / L, \quad (2)$$

donde $A(\lambda)$ es la absorbancia de la muestra de agua de mar filtrada a la longitud de onda específica λ y L es el camino óptico de la celda de cuarzo.

La composición de $fDOM$ se determinó por espectroscopia de fluorescencia con un espectrofotómetro de fluorescencia Agilent Cary Eclipse y se expresaron en unidades Raman (R.U) (Lawaetz y Stedmon, 2009). El tamaño de las cubetas utilizadas para las mediciones fue de 1 cm para los componentes de $fDOM$ (R.U) y de 5 cm para los de CDOM (m^{-1}). La fluorescencia se tomó con longitudes de onda de excitación de 240 a 450 nm (pasos de 5 nm) y de emisión de 300 a 600 nm (pasos de 2 nm) con un ancho de hendidura de 5 nm. La absorbancia y la fluorescencia se midieron a temperatura ambiente (25°C). La composición y las fuentes potenciales de CDOM y $fDOM$, se estimaron utilizando un Modelo de Análisis Factorial Paralelo (PARAFAC). El análisis PARAFAC identificó cinco componentes (anexo 1, artículo 1). Estos cinco componentes se clasificaron según Coble et al. (1998) y Fellman et al. (2010) [2,3]: Ácidos húmicos UVC (H.A UVC), Ácidos húmicos UVA (H.A UVA), Ácidos fúlvicos (F.A), similares a las proteínas y Tirosina [3,22,228–231]. Los cinco componentes PARAFAC identificados se validaron por mitades (anexo 2, artículo 1), y el mejor ajuste del modelo se estableció mediante inicialización aleatoria [107] (ver artículo 1).

A partir de los espectros de coeficiente de absorción de los CDOM en el dominio UV, se calcularon los índices de pendiente espectral para 275-295 nm ($S_{275-295}$), 350-400 nm ($S_{350-400}$) y la relación de las dos pendientes ($SR = S_{275-295} / S_{350-400}$). Las pendientes espectrales proporcionan información sobre la composición, el origen, el peso molecular y la biodisponibilidad del CDOM [3,8,11,20]. Los valores más altos de $S_{275-295}$ suelen estar asociados a una mayor degradación de la DOM (biológica o fotoquímica) [8,20] (ver artículo 2).

Abundancia Bacteriana

Las muestras para abundancia bacteriana (cells mL⁻¹) se preservaron en viales estériles de 50ml y se fijaron con glutaraldehído al 2%. Para las muestras de agua dulce y agua de mar se filtraron 7 y 5 ml respectivamente, y se tiñeron con 300 y 250 µl de 4', 6-diamidino 2-fenilindol (DAPI), respectivamente. Todas las muestras se filtraron a baja presión de vacío (<80 mm Hg), en filtros negros de policarbonato (tamaño de poro de 0,2 µm). La abundancia bacteriana (BA) se contó por microscopía de epifluorescencia y se expresó como número de células por volumen cells mL⁻¹ según Porter y Feig (1980) [232], utilizando un Microscopio OLYMPUS® IX-51 model U-MWU2 (con filtro UV para DAPI, con aumentos de 1000x, más oculares de 10x). La biomasa bacteriana se estimó utilizando un factor de conversión de 20 fg C cell⁻¹ [233] (ver artículo 1).

2.3 Procesamiento y colección de imágenes

Se recogieron datos de satélite para ambas zonas de estudio durante un período de 18 años (2001-2011 y 2013-2020) (zona marino-costera de Colu y bahía de Yaldad). Las imágenes de satélite de 2000 y 2012 para el período de estudio (verano austral), no se consideraron debido al alto porcentaje de nubosidad. Para ambos sitios (Ruta: 233 y Filas: 89 Colu / 90 Yaldad), se utilizaron las fechas del verano austral para las imágenes de satélite, ya que sólo fue posible recuperar imágenes libres de nubes para un mes de cada año a lo largo de toda la serie temporal. Los principales criterios de selección de las imágenes de trabajo fueron el 0% de nubosidad y las imágenes de satélite en las mismas fechas para ambas zonas. Basándose en estos criterios, las imágenes de satélite de Landsat 7 (ETM+) y 8 (OLI/TIRS) (Landsat Collection 1 Level-1 dataset) con una resolución espacial de 30 m se obtuvieron de la página web de USGS Earth Explorer (<https://earthexplorer.usgs.gov/>) [234], fueron seleccionadas para los análisis de CDOMest y de cambio de uso del suelo (ver artículo 2).

Los datos de temperatura superficial del mar (TSM, °C), clorofila-a (Chla, mg m⁻³), radiación fotosintéticamente activa instantánea (iPAR, Einstein m⁻² s⁻¹) y altura de

la línea de fluorescencia normalizada (nFLH, $\text{mW cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1} \text{sr}^{-1}$) para el Mar Interior de Chiloé (ISC) se obtuvieron de MODIS a bordo del satélite Aqua (MODIS-A) con una resolución espacial de 1 km y sobre una ventana temporal de 17 años. El conjunto de datos MODIS-A se obtuvo del portal Ocean Color de la NASA (<https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>) y MODIS (Behrenfeld et al., 2009; Saldías et al., 2012, 2019; Saldías & Lara, 2020) [235–238]. Los datos de precipitación (Pp, mm) para toda la serie temporal se obtuvieron del Explorador del Clima (CR2) (www.cr2.cl) del [239] (ver artículo 2).

2.3.1 Estimación satelital de CDOM (CDOM_{est}) comparación con mediciones *in situ*

Para la estimación de la CDOM (CDOM_{est}), se utilizó una imagen por año y por área de estudio (zona costera de Colu y bahía de Yaldad) para nuestra serie temporal de 18 años, el mismo mes durante el verano austral. El procesamiento de las imágenes se realizó en el software de código abierto QGIS 3.16 (OSGeo Foundation) y se aplicó la corrección de la reflectancia de la parte superior de la atmósfera (TOA) utilizando el plugin SCP 7.1 (Semi-Automatic Classification) [240] para obtener la reflectancia de teledetección multiespectral (Rrs). Luego, las bandas satelitales de trabajo (1 a 4) de la imagen corregida fueron reproyectadas al sistema de coordenadas del sur de Chile (WGS 84, UTM 18S).

Diferentes algoritmos empíricos de la literatura [241] se aplicaron a las imágenes del Landsat para recuperar la información de aCDOM(λ) (anexo 3, artículo 2). Se evaluaron las comparaciones de coincidencia entre aCDOM(λ) *in situ* y por satélite, estimadas por diferentes algoritmos empíricos para el verano y la primavera austral del año 2019. Los match-ups se realizaron con ocho muestras *in situ* y estos valores se compararon con la aCDOM(λ) estimada extraída de las imágenes utilizando una ventana de 3x3 píxeles para cada estación de muestreo (zona costera de Colu y Bahía de Yaldad) (ver artículo 2).

Entre todos los algoritmos empíricos probados, el M14 [47] tuvo el mejor rendimiento (Fig. 2, artículo 2). Aunque sería ideal tener datos *in situ* de reflectancia de la superficie del agua y de la atmosfera (Rrs) para desarrollar nuestro algoritmo

regional, los resultados obtenidos usando el modelo de M14 demostró que era posible estimar la CDOM con alta efectividad para nuestra área de estudio. Por lo tanto, se crearon series temporales utilizando este algoritmo (anexo 4 y 5, artículo 2).

2.3.2 Clasificación de los diferentes usos de suelo a partir de las imágenes satelitales

Los cambios en el uso del suelo y en el uso de suelo (LULUC) para las áreas de estudio se identificaron a partir de la recopilación de datos de Landsat para los años 2000, 2005, 2010, 2014 y 2020. El análisis y la cuantificación de los cambios más significativos de la cubierta del suelo abarcan una ventana temporal de 20 años, y a continuación se comparan los períodos 2000-2005, 2000-2010, 2000-2014 y 2000-2020. La clasificación de las LULUC se realizó en base a seis tipos de cobertura de la tierra (1) bosque nativo, (2) matorral, (3) suelo desnudo, (4) pradera-agricultura (incluye rotaciones de cultivos, agricultura, ganadería), (5) cuerpos de agua (ríos, lagos y lagunas) y (6) humedales. Estas categorías fueron simplificadas y adaptadas del "Sistema de Clasificación General de Vegetación" desarrollado para el proyecto "Inventario y Evaluación de Recursos Vegetales Nativos en Chile" (Corporación Nacional Forestal – Conaf) [65].

Para identificar el uso del suelo en las imágenes satelitales se utilizó el método de clasificación supervisada. Este método consistió en la selección de áreas representativas para cada uso del suelo [28,67,177,178,242,243]. Para la construcción de la firma espectral se eligió el criterio estadístico de Máxima Verosimilitud [67,178] para clasificar las imágenes de acuerdo con las categorías definidas anteriormente. La clasificación se apoyó en el método de la Matriz de Confusión, que evalúa la precisión de la clasificación mediante los indicadores Coeficiente Kappa ($> 0,96$) y Precisión Global (95-99%). Cuanto más se acerquen a 1 y 100%, respectivamente, más confiable el resultado [177,178]. El análisis anterior se complementó con tres fuentes de información: la base cartográfica del Inventario y Evaluación de Recursos Vegetales Nativos de Chile (<http://sit.conaf.cl>) [65], imágenes de alta resolución disponibles en Google Earth

(<http://earth.google.com>), y 99 puntos de control tomados en terreno con GPS para aquellas coberturas que presentaban mayor confusión [63,67,242]. El cambio en la cobertura del suelo se cuantificó mediante una matriz de transición que consiste en una tabla simétrica de doble entrada que indica la cobertura del suelo y en cada celda la superficie de las áreas que sufrieron cambios entre 2000 y 2020 (anexo 6, artículo 2). La matriz de transición se construyó a partir de la superposición y el álgebra de mapas [63,67]

La tasa de cambio (r) para los períodos de estudio se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$r = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^{1/(t_2-t_1)} - 1 \quad (3)$$

donde t_1 y S_1 son el tiempo y la superficie iniciales que cambian de cobertura, mientras que t_2 y S_2 son el tiempo y las superficies finales [244,245] (FAO, 1996; Peralta-Rivero et al., 2015) (ver artículo 2).

2.4 Análisis estadístico

Se utilizó un análisis de varianza de dos vías (ANOVA de dos vías) para comparar los parámetros fisicoquímicos entre campañas (3 niveles: enero, noviembre, diciembre) y zonas (2 niveles: Colu y Yaldad) para las estaciones de muestreo situadas en la zona costera. En el caso de las estaciones de muestreo individuales situadas en los ríos, se utilizaron pruebas t-test para comparar los parámetros fisicoquímicos de ambas zonas de estudio agrupando las muestras de todas las campañas. Se utilizaron correlaciones de rango de Spearman para examinar las relaciones no paramétricas entre la concentración de nutrientes, el CDOM y el sistema de carbono inorgánico (DIC , A_T , pCO_2 y Ω_{Ar}). Se comprobó la influencia del agua de río y de mar en los componentes de la CDOM, $fDOM$ con el sistema de carbonatos mediante regresión lineal. Para sintetizar las relaciones multivariadas entre las características físico-químicas del agua de mar y los patrones de uso de la tierra de ambas cuencas fluviales, realizamos un análisis de componentes principales (PCA) sobre los datos ambientales y los datos de uso de la tierra. Por último, se realizó una revisión bibliográfica para correlacionar el uso de la tierra con

los componentes CDOM y $fDOM$. Las variables fueron normalizadas para los análisis estadísticos por \lg_{10} (Temp., Sal, OD, Chla, nutrientes, A_T , DIC, pCO_2 , Ω_{Ar} , CDOM, componentes $fDOM$), raíz cuadrada (Abundancia bacteriana), y raíz cuadrada (Abundancia bacteriana).

Para normalizar los datos de la serie de tiempo y poder comparar todas las variables, se utilizaron las anomalías estandarizadas (Ogallo & Gbeckor-Kove, 1989) [246] de las series temporales. Se aplicó una prueba t para comprobar si existían diferencias entre las zonas de estudio (zona costera de Colu y bahía de Yaldad) en cuanto a $CDOM_{est}$, precipitación, TSM, Chla, iPAR, nFLH (anexo 7, artículo 2). También se examinó la correlación entre todas las variables utilizando la correlación de rango de Spearman para cada una de las zonas de estudio. La gestión y el análisis de los datos se llevaron a cabo con el programa informático OriginPro 2021b versión Student.

2.5 Datos disponibles y obtenidos en línea.

- Catastro de los Recursos Vegetacionales Nativos, dio a conocer el Departamento de Monitoreo de Ecosistemas Forestales de la Gerencia de Desarrollo y Fomento Forestal de la Corporación Nacional Forestal, CONAF, a través del Sistema de Información Territorial (<http://sit.conaf.cl>).
- Cubiertas cartográficas, conforme a los estándares de la IDE- MINAGRI y que están asociadas a la interoperabilidad existente entre los sistemas SAFF-SIT-IDE MINAGRI (<http://ide.minagri.gob.cl>). De esta forma, la información de bonificaciones pagadas por forestación y manejo en plantaciones que tienen una visualización por comunas pueden ser vistas en el portal <http://ide.minagri.gob.cl/visor/external/cargarmapa.do>
- Las imágenes para la estimación del CDOM y el cambio de uso de suelo del Landsat 7 y 8 se obtuvieron del Centro de Archivo Activo Distribuido de Procesos Terrestres de la NASA (LP DAAC), USGS/EarthResources (<https://earthexplorer.usgs.gov/>) y Centro de Observación y Ciencia (EROS), Sioux Falls, Dakota del Sur (<https://lpdaac.usgs.gov/products/mod13q1v006/>). Los datos del viento están

disponibles en el sitio web del Centro de Archivo Activo Distribuido de Oceanografía Física (PODAAC siglas del inglés) (<https://podaac.jpl.nasa.gov/>). La TSM, Chla, iPAR y altura de la línea de fluorescencia normalizada (nFLH) los datos están disponibles en el sitio web de color del océano de la NASA (<http://oceancolor.gsfc.nasa.gov>). Los datos de precipitación están disponibles en el Centro de Investigación del Clima y la Resiliencia (CR2). Explorador Climático, sitio web (www.cr2.cl y www.explorador.cr2.cl). Los datos de tiempo de permanencia del agua se obtuvieron de Chonos es un sistema de información oceanográfica resultante de estudios ambientales diseñados para el desarrollo de la modelación numérica en la Patagonia chilena. Sitio web del Departamento de Medio Ambiente, División de Acuicultura del Instituto de Fomento Pesquero (IFOP) (www.chonos.ifop.cl).

- Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, El conjunto de datos Fertilizantes por Nutrientes contiene información sobre los totales en nutrientes para la Producción, el Comercio y el Uso Agrícola de los fertilizantes inorgánicos (químicos o minerales), a lo largo de la serie temporal de 1961 a la actualidad. Los datos se proporcionan para los tres nutrientes primarios de las plantas: nitrógeno (N), fósforo (expresado como P₂O₅) y potasio (expresado como K₂O). Se incluyen tanto los fertilizantes simples como los compuestos. <https://www.fao.org/faostat/es/#data/RFN> accesado 31 marzo 2022
- Datos sobre alimentación y agricultura, FAOSTAT proporciona acceso libre a datos sobre alimentación y agricultura de más de 245 países y 35 regiones, desde 1961 hasta el año más reciente disponible <https://www.fao.org/faostat/es/#data/RFN>

CAPITULO 3. USOS DE SUELO CONTRASTANTES EN DOS PEQUEÑAS CUENCAS FLUVIALES INFLUYEN EN LA DISPONIBILIDAD DE MATERIA ORGÁNICA DISUELTA COLOREADA Y EN EL SISTEMA DE CARBONATOS A LO LARGO DEL CONTINUO RÍO-OCÉANO COSTERO

En el presente capítulo se muestran los resultados publicados en un primer artículo científico en la revista *Science of the Total Environment*.

Elizabeth D. Curra-Sánchez, Carlos Lara, Marcela Cornejo-D'Ottone, Jorge Nimptsch, Mauricio Aguayo, Bernardo R. Broitman, Gonzalo S. Saldías, y Cristian A. Vargas

Resumen

Las actividades humanas han provocado un aumento del cambio de uso del suelo, con efectos sobre la estructura y el funcionamiento de los ecosistemas. El impacto de los contrastes en los usos del suelo a lo largo de las cuencas hidrográficas sobre la concentración de materia orgánica disuelta coloreada (CDOM) que llega a la zona costera, y su relación con el sistema de carbonatos del océano costero adyacente, es poco conocido. Para entender la relación entre el cambio de uso del suelo, la CDOM y su influencia en el sistema de carbonatos, se estudiaron dos cuencas hidrográficas con usos del suelo contrastantes en el sur de Chile. Las muestras se recogieron en ocho estaciones entre el río y las zonas costeras adyacentes, durante tres campañas de muestreo en el verano y la primavera austral. Las muestras químicas y biológicas se analizaron en laboratorio según los protocolos. Se utilizaron imágenes de satélite Landsat 8 de la zona de estudio para su identificación y clasificación supervisada mediante herramientas de teledetección. La cuenca del

río Yaldad con un 82% de bosque nativo y la cuenca del río Colu con un 38% de praderas (agricultura). Se observó una baja alcalinidad total (A_T) y carbono inorgánico disuelto (DIC), pero altas proporciones de CDOM en el agua dulce. Se observó una mayor concentración de CDOM y de compuestos de tipo húmico a lo largo del continuo río-océano-costa en la cuenca de la Yaldad, caracterizada por el predominio de bosques autóctonos. Por el contrario, las concentraciones de nutrientes, A_T y DIC, fueron mayores en la zona de Colu. En el océano costero de Yaldad se observó un estado de saturación de CaCO_3 bajo ($\Omega_{Ar} < 2$) e incluso condiciones de subsaturación. Una fuerte correlación negativa entre A_T , DIC y Ω_{Ar} con $\text{CDOM}/f\text{DOM}$, sugirió la influencia del material terrestre en la química del carbono del agua de mar. Nuestros resultados proporcionan pruebas sólidas de que los usos de la tierra en las cuencas fluviales pueden influir en la proporción de $\text{CDOM}/f\text{DOM}$ y su influencia en la química de los carbonatos de la costa adyacente, con posibles implicaciones para la actividad marisquera en esta región.

3.1 Contrasting land-uses in two small river basins impact the Colored Dissolved Organic Matter concentration and carbonate system along a river-coastal ocean continuum

Curra-Sánchez, E.D.; Lara, C.; Cornejo-D'Ottone, M.; Nimptsch, J.; Aguayo, M.; Broitman, B.R.; Saldías, G.S.; Vargas, C.A. (2022) Contrasting land-uses in two small river basins impact colored dissolved organic matter concentration and carbonate system along a river-coastal ocean continuum. *Science of the Total Environment* 806, 150435. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150435>

Abstract

Human activities have led to an increase in land use change, with effects on the structure and functioning of ecosystems. The impact of contrasting land uses along river basins on the concentration of colored dissolved organic matter (CDOM)

reaching the coastal zone, and its relationship with the carbonate system of the adjacent coastal ocean, is poorly known. To understand the relationship between land use change, CDOM and its influence on the carbonate system, two watersheds with contrasting land uses in southern Chile were studied. The samples were collected at eight stations between river and adjacent coastal areas, during three sampling campaigns in the austral summer and spring. Chemical and biological samples were laboratory analysis according to protocols. Landsat 8 satellite images of the study area were used for identification and supervised classification using remote sensing tools. The Yaldad River basin with 82% of native forest and the Colu River basin with 38% of grassland (agriculture). Low total alkalinity (A_T) and Dissolved Inorganic Carbon (DIC), but high CDOM proportions were observed in freshwater. A higher CDOM and humic-like compounds concentration was observed along the river-coastal ocean continuum in the Yaldad basin, characterized by a predominance of native forests. In contrast, nutrient concentrations, A_T and DIC, were higher in the Colu area. Low CaCO_3 saturation state ($\Omega_{Ar} < 2$) and even undersaturation conditions were observed at the coastal ocean at Yaldad. A strong negative correlation between A_T , DIC and Ω_{Ar} with CDOM/fDOM, suggested the influence of terrestrial material on the seawater carbon chemistry. Our results provide robust evidence that land uses in river basins can influence CDOM/fDOM proportion and its influence on the carbonate chemistry of the adjacent coastal, with potential implications for the shellfish farming activity in this region (Ver ANEXO 11).

Keywords:

Land use, Coloured Dissolved Organic Matter, mussel-farming activity, carbonate chemistry

Highlights:

- Contrasting land use in basins influence CDOM proportions in river-coastal continuum.
- CDOM/fDOM proportions fluvial may influence the carbonate system of coastal.
- River with high CDOM proportions have implications for mussel farming.
- High CDOM/fDOM proportion be associated with corrosive conditions in river waters.

3.2 Introduction

Land use changes have increased dramatically during the last century as a consequence of human activities, becoming one of the most critical global environmental issues worldwide (Foley et al., 2005; Barnes and Raymond, 2009; Wilson and Xenopoulos, 2009; Regnier et al., 2013; Graeber et al., 2015). Land use change (e.g., opening of areas for agriculture) causes significant alterations on the structure and functioning of aquatic ecosystems (Foley et al., 2005; Pielke, 2005; Wilson and Xenopoulos, 2009; Lambert et al., 2017), interfering with biogeochemical cycles (Stallard, 1998; Mccallister et al., 2006; Graeber et al., 2015), the provision of key ecosystem services (Conley et al., 2008; Hooper et al., 2012; Haregeweyn et al., 2015; Razali et al., 2018), among other environmental impacts. Land for agricultural use corresponds to approximately 40% of the Earth's surface cover, and affects the hydrological, biogeochemical and ecological characteristics of water bodies (Wilson and Xenopoulos, 2009; Graeber et al., 2015; Tanaka et al., 2016; Razali et al., 2018). Rivers and streams constitute one of the main carbon transport mechanisms from soils and river networks to coastal ocean (Barnes and Raymond, 2009; Bauer and Bianchi, 2011; Regnier et al., 2013).

In Chile, changing land uses through forest plantations and agro-industrial activities have expanded exponentially during the last 35 years, reducing native forest cover, from 250,000 ha. in 1974 to about 3 million ha. in 2016 (Salas et al., 2016; Alvarez-Garretón et al., 2019). Multiple local and regional impacts are evidenced by the land use change, chiefly in the volume and type of nutrients transported by rivers (Correa-Araneda et al., 2017; Fierro et al., 2017), and also, the ocean acidification produced by the discharge of low-alkalinity freshwater and large amounts of organic matter and nutrients to the coastal ocean (Silva et al., 2011; Vargas, et al., 2013; Pérez et al., 2015; Vargas et al., 2016; Vargas et al., 2018; Lara et al., 2018; Saldías et al., 2019). For instance, Pérez et al. (2015) found that a river basin in Central Chile dominated by urban and agricultural uses showed more than twice-fold DOC concentration, and also resulted in very high DIC concentrations ($> 4000 \mu\text{moles kg}^{-1}$).

Different studies have proven that Dissolved Organic Matter absorbance and fluorescence (CDOM/fDOM) measurements can be a powerful tools to characterizing its content and terrestrial inputs to seawater and to understand the relationship and implications of terrestrial material in the biogeochemistry of aquatic ecosystems (Meybeck and Vörösmarty, 2000; Coble, 2007; Wilson and Xenopoulos, 2009; Fellman et al., 2010; Petrone et al., 2011; Nelson and Siegel, 2013; Nimptsch et al., 2015; Massicotte et al., 2017; González et al., 2019; García et al., 2018, 2019). CDOM is composed of humic substances (humic acids, fulvic acids, humins), lipids, proteins and other constituents (Coble, 2007; Fellman et al., 2010; Nimptsch et al., 2015; Massicotte et al., 2017). The components of CDOM contribute to

biogeochemical cycles in water and intervene in different processes such as the attenuation of sunlight in the water column, limiting primary production, and producing gases, such as CO₂ as a sub-product, among others (Kutser et al., 2005; Coble, 2007; García et al., 2018; Zhao et al., 2018; González et al., 2019; Sánchez-Pérez et al., 2020). On the other hand, fDOM sources in coastal ecosystems derive from both autochthonous material, such as phytoplankton exudates, and allochthonous subsidies from riverine discharges, such as soil detritus, and different terrestrial humic compounds (McKnight et al., 2001; Fellman et al., 2010; Nimptsch et al., 2015; Razali et al., 2018; González et al., 2019).

In consequence, changes in land use caused by human activity modify CDOM's proportion in river-coastal ocean continuum. Moreover, increasing riverine CDOM contribution to coastal ocean could fuel bacterial communities, and therefore, the CO₂ production (Coble 2007; Lapierre et al., 2013; Fasching et al., 2014; Roiha et al., 2016), which in turn can alter the carbonate chemistry of the coastal ocean (e.g., pH, and carbonate availability; Schulz et al., 2009; Bauer and Bianchi, 2011; Yang et al., 2011; Bauer et al., 2013; Pérez et al., 2015; Schönberg et al., 2017; Doo et al., 2020) with potentially negative implications for marine calcifiers (Salisbury et al., 2008; Fiorini et al., 2011; Yang et al., 2011; Ashur et al., 2017; Spalding et al., 2017; Doo et al., 2019; Gao et al., 2019; Doo et al., 2020). Indeed, according to Cai, (2011) estuarine waters are a significant source of CO₂ to the atmosphere, with a global efflux of $0.25 \pm 0.25 \text{ Pg C y}^{-1}$, with partial pressure of CO₂ ($p\text{CO}_2$) varying from ~400-10,000 μatm . This degassing is largely supported by the respiration of terrestrial organic matter.

Different studies have focused on the origin and composition of CDOM in aquatic systems (Wilson and Xenopoulos, 2009; Fellman et al., 2010; Nimptsch et al., 2014; Nimptsch et al., 2015; Hu et al., 2017; Zhao et al., 2018; González et al., 2019) and the potential effects of changing land use on ecosystem services, such as fisheries and drinking water supply (Coble, 2007; Oyarzun et al., 2007; Hu et al., 2017; Shao and Wang, 2020). However, the connection between land use change along a river basin and the availability and concentration of the CDOM flowing into the adjacent coastal areas has been scarcely explored in the southern hemisphere (Nimptsch et al., 2014; García et al., 2018; García et al., 2019; González et al., 2019; García et al., 2020). Moreover, the influence of CDOM and *f*DOM component proportion on the carbonate system of the coastal ocean (e.g., DIC, $p\text{CO}_2$ and A_T), have not been studied to date.

The main objective of our study was to analyze to what extent contrasting land uses can influence the CDOM proportion found along the river-coastal ocean continuum. Additionally, we explored the potential relationship between CDOM proportion and the carbonate chemistry (DIC, total alkalinity, $p\text{CO}_2$) in the adjacent coastal zone. To this end, we as a model system two small river basins of Chiloé Island, in northern Patagonia, Chile, with contrasting land uses (spatial scale <200 km) and an important heterogeneity in terms of geology and soil types, among others. We hypothesize that different land uses lead to variation in CDOM proportion, which, in turn, have contrasting effects on the coastal zone carbonate system. In addition, this study provides valuable information that should be taken into account in both land management strategies and marine spatial planning when considering areas for

present and future human activities, such as mussel farming, of which Chile is one of the world's leading exporters (FAO, 2020).

3.3 Methods

3.3.1 Study area

The study was carried out in two river basins with contrasting land use, the Colu and Yaldad River basin, both located in Chiloé Island (42°35'39"S and 73°58'05"W), northern Patagonia, Chile (Figure 1). The Colu River basin (Figure 1b) is characterized by significant land use change in contrast with the Yaldad River basin (Figure 1c) where native forest dominates the catchment. The Colu River has an extension of 16.98 km (basin 77.31 km²) and the Yaldad River has a length of 17.43 km (basin 271.06 km²). Around 23% of the river basin area and the Yaldad Lake, the headwater of the river, are within a private conservation area, the Tantauco Park (Biblioteca del Congreso Nacional de Chile, www.bcn.cl and Dirección General de Agua, www.dga.cl). Both rivers originate from lagoons, lake Popetán and lake Yaldad, respectively, and discharge into the northern Patagonia Sea, one of the main mussel farming in Chile (Lagos et al., 2012; SERNAPESCA, 2018; Yévenes et al., 2021).

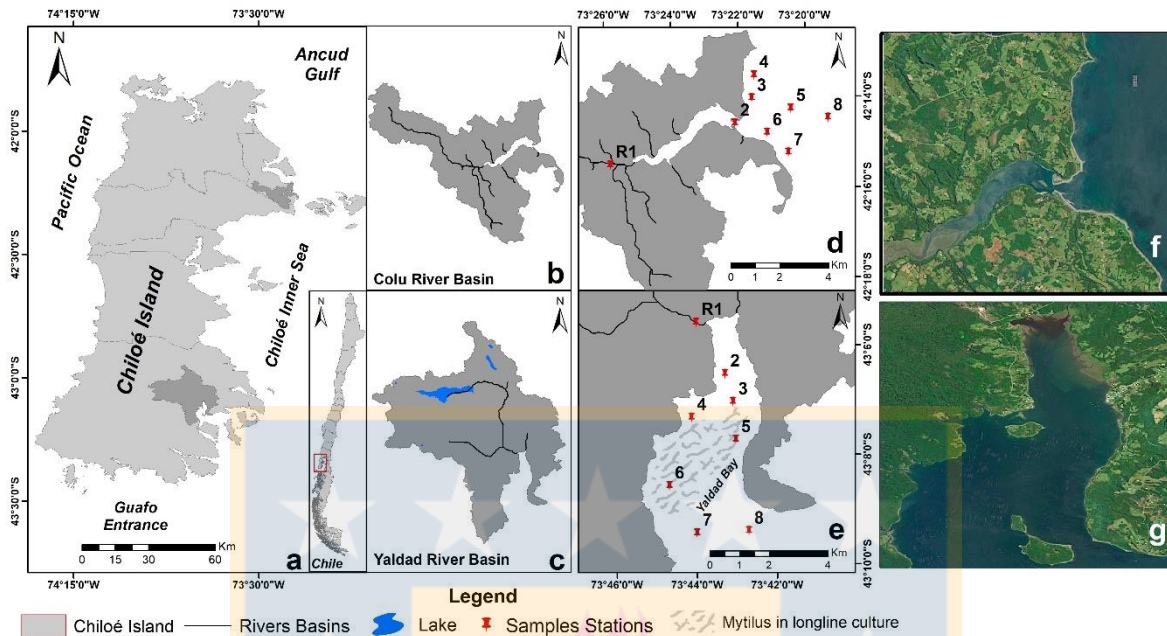


Figure 1. (a) Map including a general perspective of the Chiloé Island in southern Chile, and a more detailed map highlighting the location of both river basins, (b) Colu River and the (c) Yaldad River basin. The sampling stations are also included for each river-coastal ocean continuum (d and e, respectively). The sampling stations are identified with a red pin followed by a number from 1 to 8 and the R1 initial for identified the river station. The dashed gray lines in Yaldad Bay (e) represent the location and distribution of mussel farming long-lines. High resolution (10 m) Sentinel true color composites for the regions of (f) Colu and (g) Yaldad during February 2020.

The local climate is temperate maritime, with an annual average temperature of 11°C and abundant year-round rainfall, ranging from 2000 to 3000 mm year⁻¹, with higher intensity during the Austral winter (Subiabre & Rojas 1994, Villalobos et al., 2003; Garreaud et al., 2016; Lara et al., 2018). The high rainfall feeds the rivers and lakes of the area and maintains a dense rainforest classified as Valdivian Perennial Forests (Villalobos et al., 2003; CONAF, 2014). In terms of the lithology of our studied river basins, the area is characterized by sedimentary rocks (blocks, silt, clay, gravel), and also metamorphic pelitic schists for the Yaldad river basin, in both cases characterized by silicate compounds (SERNAGEOMIN, 2003, Suchet et al., 2003). According to the World Reference Base (WRB) classification, the

predominant soils in the Colu River basin are Andosols (Andosols Umbric Aluandic), derived from volcanic ash. These soils contain large amounts of organic matter and are rich in aluminum, iron oxides, and silicates (Gardi et al., 2014). The Andosols are associated with acidic materials and excess precipitation, thus providing low pH groundwater to the soils. In the Yaldad River basin, in addition to the Andosols, there are also Cambisols, which are moderately developed, removing carbonates or gypsum and forming clay minerals (Villalobos et al., 2003; Gardi et al., 2014).

The adjacent coastal area of northern Patagonia (around 9 and 8 km from the river mouth, for Colu and Yaldad River mouths, respectively), is characterized by a bathymetry with a maximum depth of 140 m (Colu from 20 to 140 m and Yaldad from 20 to 100 m), and a well-mixed water column (Pinilla, 2012). The tidal amplitude is approximately 5 m, with a semidiurnal regime (Clasing et al., 1994). Surface water temperature ranged from 6.0°C in winter to 16.5°C in summer in Yaldad Bay. Surface salinity fluctuated between 28 and 32 psu, dropping below 25 psu, after strong rainfall events (Clasing et al., 1994). The main economic activities in the area include fishing, agriculture, extraction of benthic macroalgae, and mussel and salmon farming (Clasing et al., 1994).

3.3.2 Sample collection

Surface water samples were collected during the morning and upon low tide conditions (~1 m depth) from the central channel at the lower reaches of Colu and Yaldad River (R1), together with their respective estuarine zones (river mouth) and the adjacent coastal areas (Colu coastal area and in Yaldad Bay) (Figure 1d,e). Samples were obtained using a clean, sample-washed, plastic bucket. The samples

were taken during two consecutive days, three field campaigns at eight sampling stations (one in the lower reaches, one at the river mouth, two samples along the narrow estuarine area, and four stations distributed in the adjacent coastal area), with a total of 48 samples per study area. Some laboratory analyses had replicates and pseudo-replicates (e.g., CDOM, nutrients, Chl *a*). The study considered three different field campaigns. Stations were visited during January 2019 and December 2019 (Austral summer) and on one occasion during November 2019 (Austral spring). Surface water samples were collected for different chemical analyses, including CDOM, Total Alkalinity (A_T), dissolved inorganic carbon (DIC), inorganic nutrients (including nitrate, NO₃⁻, nitrite, NO₂⁻, phosphate PO₄³⁻ and silicic acid Si(OH)₄), as well as, samples for estimates of bacterial abundance and chlorophyll-a (Chl *a*) concentration (Supplementary Material 1, SM1, Table S1 and Supplementary Material 2, SM2).

3.3.3 Hydrography, nutrients, and chlorophyll-a

The river basins were modeled using a Digital Elevations Model (DEM) obtained from the ALOS PALSAR images with a spatial resolution of 12.5 meters (<https://search.asf.alaska.edu/#/>). Spatial Analyst's Hydrology tool was used to delimit the surface of the basins in both areas. This was complemented with previous information obtained from the Dirección General de Agua (www.dga.cl) from the Chilean Ministry of Public Works.

In the lower reaches and the river mouth, temperature, conductivity and pH_{NBS} were measured immediately before water sampling using a multiparameter probe (Thermo Scientific Orion, Model Orion 3 Ross). Hydrographic characterization in the

adjacent coastal ocean included vertical profiles (upper 5 m depth) of temperature ($^{\circ}\text{C}$), salinity (psu), and dissolved oxygen (mL L^{-1}) by using a calibrated CTD (Seabird 19 plus V2 SeaCAT Profiler) (SM1 Table S1).

Samples for nutrient analyses were collected in triplicate and filtered through $0.7\ \mu\text{m}$ (GF/F glass fiber filters), stored in 50 mL bottles, and frozen at -18°C until analysis in the laboratory. NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} and $\text{Si}(\text{OH})_4$ were analyzed following the techniques by Atlas et al. (1971). Water samples for Chl *a* analyses were collected at the surface. For Chl *a* and phaeopigments, 200 mL of water were filtered through $0.7\ \mu\text{m}$ GF/F glass fiber filters and immediately frozen (-20°C) in the dark until further analysis by fluorometry, using acetone (90% vol/vol) for the pigment extraction (Turner 10 AU Fluorometer) according to standard procedures (Holm-Hansen and Riemann, 1978; JGOFS Protocols, 1994).

3.3.4 Estimation of the Carbonate System Parameters

pH (NBS scale) was measured both in freshwater and seawater samples using an Orion 3 Ross combined pH electrode, which was calibrated against three traceable pH buffers (pH 4.01, 7.00, and 10.01). Samples for A_T were collected along the river-ocean continuum and poisoned with $60\ \mu\text{L}$ saturated HgCl_2 solution and stored in 250 mL borosilicate BOD bottles with ground-glass stoppers lightly coated with Apiezon L[®] grease and kept in darkness at room temperature (Riebesell et al., 2010). A_T was measured by Gran titration (Gran, 1952) using an open-cell (Dickson et al., 2007) semi automatic titration system (AS-ALK2, Apollo SciTech). The AS-ALK2 system is equipped with a combination pH electrode (8302 BNUWP Ross Ultra pH/ATC Triode, Thermo Scientific, USA) connected to a pH Benchtop meter (Orion

Star A211 pH meter, Thermo Scientific, USA). All samples were analyzed at 25°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) with temperature regulation using a water-bath (Lab Companion CW-05G). The accuracy was controlled against a certified reference material (CRM, supplied by Andrew Dickson, Scripps Institution of Oceanography, San Diego, USA) and the A_T repeatability averaged $\pm 2 - 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

Samples for DIC were carefully collected in 50 mL syringes using a Tygon tube, poisoned with 10 μL of saturated HgCl_2 solution and then transferred to 40 mL borosilicate glass vials and kept in darkness at room temperature. The samples were analyzed using a DIC autoanalyzer (AS-C3, Apollo SciTech) by acid extraction, adding a solution of orthophosphoric acid (H_3PO_4) and sodium chloride (the concentration of each of these substances was 6% and 10%, respectively) and quantifying the CO_2 released using a non-dispersive infrared CO_2 detector (Goyet and Snover, 1993) (LI-COR®, model LI-7000). Measurements were calibrated with reference material (Dr. Andrew G. Dickson, Scripps Institution of Oceanography, San Diego, USA), and an accuracy of $\pm 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ was determined.

3.3.5 Estimation of Other Carbonate System Parameters

Temperature, salinity, DIC and A_T data were used to calculate the partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$) and the Saturation State of Calcium Carbonate, more specifically, Omega Aragonite (Ω_{Ar}) in both estuarine and coastal waters. For zero salinity (freshwater), we employed our measurements of pH_{NBS} and DIC for $p\text{CO}_2$ and Ω_{Ar} estimates since it is well known that the contribution of non-carbonate anions may overestimate river alkalinity estimates, which cannot directly contribute to $p\text{CO}_2$ (Hunt et al., 2011). Analyses were performed using the CO_2SYS software for MS

Excel 2.1 (Pierrot et al., 2006). We have considered the dissociation constants of carbonic acid (K1 and K2) from Millero (1979) for river samples. For the estuarine and coastal zone, we used the constants K1, K2 from Lueker et al. (2000). KHSO₄ was determined by Dickson (1990) for both freshwater and seawater samples.

3.3.6 Concentration and composition of Colored Dissolved Organic Matter (CDOM)

Samples were collected from surface waters and filtered by swinex with 0.2 µm GF/F filters, previously conditioned in the field with 100 mL of chromatographic water in triplicate and stored in 40 mL amber vials, previously pre-combusted for 7 - 8 hours at 480°C. Samples were stored (maximum 72 hours) at a temperature of 4°C until their analysis in the Laboratory of Bioassays and Applied Limnology, Institute of Marine and Limnological Sciences, Faculty of Sciences, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile (Nimptsch et al., 2014; Nimptsch et al., 2015). Dissolved organic matter (DOM) presents a chromophoric and fluorescent fraction that are optically measurable, called Colored Dissolved Organic Matter or chromophore (CDOM) and fluorescent DOM (fDOM) (Coble, 2007; Loginova et al., 2016; Osburn et al., 2016; García et al., 2020; Sánchez-Pérez et al., 2020; Wünsch and Murphy, 2021). The absorbance of CDOM (A_{λ}) was determined by a UV-2401 UV/VIS spectrum of absorbance (Shimadzu, Duisburg, Germany) within wavelength range 190 to 800 nm. This measurement was converted to CDOM absorption (m^{-1}) according to the methodology proposed by the American Public Health Association (APHA, 2005), our absorbance coefficient was 440, also known as water color. The composition of fDOM was determined by fluorescence spectroscopy with an Agilent

Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer. The size of the cuvettes used for measurements were 1cm for *f*DOM components (R.U) and 5cm for CDOM (m^{-1}). Fluorescence was taken with 240 at 450 nm excitation wavelengths (5 nm steps) and emission from 300 to 600 nm (2 nm steps) with a slit width of 5 nm. The absorbance was scanned from 190 to 800 nm (Nimptsch et al., 2014; Nimptsch et al., 2015). Absorbance and fluorescence were measured at room temperature (25°C) and expressed in Raman units (R.U) (Lawaetz and Stedmon, 2009). The composition and potential sources of the DOM, were estimated using a Parallel Factor Analysis Model (PARAFAC). The PARAFAC analysis identified five components, which were detect in our samples as components of the *f*DOM (SM1, Table S2 and Table S3). Those five components were classified according to Coble et al. (1998) and Fellman et al. (2010): UVC humic-like acids (H.A UVC), UVA humic-like acids (H.A UVA), Protein-like, Fulvic-like acids (F.A) and Tyrosine-like (Coble et al., 1998; Fellman et al., 2010; Murphy et al., 2010; Cawley et al., 2012; Nimptsch et al., 2015; González et al., 2019). The five PARAFAC components identified were split-half validated (SM1, Fig. S1 and S2), and the best model fit was established by random initialization (Stedmon and Bro, 2008).

3.3.7 Bacterioplankton Abundance

Samples for bacterial abundance (cells mL^{-1}) were preserved in sterile 50 ml vials and fixed with 2% v/v glutaraldehyde. For freshwater and seawater samples, 7 and 5 ml were filtered, respectively, and stained with 300 and 250 μl of 4', 6-diamidino 2-phenylindole (DAPI), respectively. All samples were filtered under a low-pressure vacuum (<80 mm Hg) on black polycarbonate filters (0.2 μm pore size).

Bacterioplankton abundance (BA) was counted by epifluorescence microscopy (Porter and Feig, 1980) using a microscope OLYMPUS® IX-51 model U-MWU2 (with UV filter for DAPI, with 1000x magnification, plus 10x eyepieces). Bacterial biomass was estimated using a conversion factor of 20 fg C cell⁻¹ (Lee and Fuhrman, 1987). The abundance of organisms was expressed as the number of cells per volume cells mL⁻¹ (Porter and Feig, 1980).

3.3.8 Land uses classification from satellite images

The land cover of the two study areas was obtained from the Landsat 8 OLI image classification for images recorded in 2020. The images were obtained from the USGS Earth Explorer website (<https://earthexplorer.usgs.gov/>) of data set Landsat Collection Level-1. The processing of the images includes radiometric, geometric and topographic corrections, with a spatial resolution of 30 meters. Categorization was made from six easily identifiable land cover types: (1) native forest, (2) scrubland, (3) coverless, (4) grasslands (includes crop rotations, agriculture, livestock and grasslands improved with phosphorus mainly fertilizers), (5) water bodies (rivers, lakes and lagoons) and (6) wetlands. These categories were simplified and adapted from the "General System of Classification of Vegetation" developed for the project "Inventory and Evaluation of Native Plant Resources in Chile" (CONAF, 2014).

The supervised classification method was used to identify ground cover on the satellite images. This method consisted of selecting representative areas of each land use (Chuvienco 1998; Chuvienco, 2010; Aguayo et al., 2009; Yin et al., 2017; Chen et al., 2020; Hao et al., 2021). The statistical criterion of maximum likelihood

(Aguayo et al., 2009; Chuvieco, 2010) was chosen to build the spectral signature to classify the images according to the previously defined categories. This was supported by the Confusion Matrix method, which evaluates the accuracy of the classification (Chuvieco, 1998; Chuvieco, 2010), and complemented with three sources of information: the cartographic database of the Cadastre and Evaluation of Native Vegetation Resources of Chile, of the zones (CONAF, 2014), high-resolution images available in Google Earth (<http://earth.google.com>), and 99 control points taken in the field for those coverages that presented greater confusion (López et al., 2001; Aguayo et al., 2009; Hao et al., 2021). The software used was the open source QGIS 3.14 (OSGeo Foundation).

3.3.9 Statistical analysis

A two-way analysis of variance (two-way ANOVA) was used to compare physico-chemical parameters between campaigns (3 levels: January, November, December) and zones (2 levels: Colu and Yaldad) for the sampling stations located in the coastal zone. In the case of the single sampling stations located at the rivers, we used t-tests compare the physico-chemical parameters both study zones pooling samples across campaigns. Spearman rank correlations were used to examine the non-parametric relationships between nutrient concentration, CDOM and inorganic carbon system (DIC , A_T , pCO_2 and Ω_{Ar}). We tested the influence of river and seawater on the CDOM, $fDOM$ components with the carbonate system using linear regression. To synthesize the multivariate relationships among the physical-chemical characteristics of the seawater and land use patterns of both river basins, we carried out a principal component analysis (PCA) on the environmental data and

land use data. Finally, a literature review was conducted to correlate land use with CDOM and *f*DOM components. Variables were normalized for statistical analyses by \lg_{10} (Temp., Salt, OD, Chl *a*, nutrients, A_T , DIC, $p\text{CO}_2$, Ω_{Ar} , CDOM, *f*DOM components), square root (Bacterial Abundance), and square root (Bacterial Abundance). The analyses can be reviewed in Supplementary Material 3 (SM3).

3.4. Results

3.4.1 Hydrography

Considering both study areas, water surface temperature along the river-coastal ocean continuum fluctuated between 10 and 16°C (SM1, Fig. S3a). The highest temperatures were recorded in Colu compared to the Yaldad area in January and December (Austral summer), with 16.4 and 16°C for Colu and Yaldad, respectively. In contrast, low temperatures were observed during November (Austral spring) with lowest value of 10.7°C for Colu (SM1, Fig. S3a). Significant differences in surface water temperature in the coastal zone were observed between areas (two-way ANOVA, Zone, $df = 1$, $F = 193.935$, $p < 0.001$), between campaigns (two-way ANOVA, Campaign, $df = 2$, $F = 41.045$, $p < 0.001$), and a significant interaction between zones and campaigns (two-way ANOVA, interaction Zone X Campaign, $df = 2$, $F = 30.385$, $p < 0.001$; SM3, Table S1.1). We observed no significant differences between Colu and Yaldad Rivers.

We did not observe significant salinity differences between the coastal zone of Colu and Yaldad, nor between sampling campaigns (SM3, Table S1.2). However, the interaction between zones and campaigns was significant (two-way ANOVA, interaction Zone X Campaign, $df = 2$, $F = 5.354$, $p = 0.007$). The lowest salinity values

were recorded during the January and December campaigns (Austral summer) for Colu (29.8 psu) and Yaldad (25.9 psu), respectively, and specifically associated with the river mouth (SM1, Fig. S3b).

Surface coastal waters were similarly and relatively well-oxygenated across the study areas and field campaigns, with values that fluctuated between 4.5 mL L⁻¹ and 6.1 mL L⁻¹ (SM1, Fig. S3c). However, a significantly lower oxygen concentration (3 to 3.8 mL L⁻¹) was observed in January (Austral summer) at Yaldad Bay stations (Two-way ANOVA, Campaign, *df* = 2, *F* = 172.950, *p* < 0.001, interaction Zone X Campaign, *df* = 2, *F* = 46.628, *p* < 0.001; SM3, Table S1.3).

3.4.2 Nutrient Concentrations and Chlorophyll-*a*

We registered NO₂⁻ + NO₃⁻ concentrations for the different campaigns along the river-coastal ocean continuum in each study site that ranged from 1.1 μM to 19.8 μM (Figure 2), with significant differences between the coastal zone of Colu and Yaldad Bay (two-way ANOVA, Zone, *df* = 1, *F* = 377.098, *p* < 0.001) and between campaigns (two way ANOVA, Campaign, *df* = 2, *F* = 120.294, *p* < 0.001). There was a significant interaction between sampling campaigns and study zones (two-way ANOVA, interaction Zone X Campaign, *df* = 2, *F* = 74.768, *p* < 0.001; SM3, Table S1.4). A large variance (mean ±SD) was observed for average nutrient concentrations, especially NO₂⁻ + NO₃⁻ concentrations during the November and December campaigns in the Colu area. The NO₂⁻ + NO₃⁻ concentrations at the rivers were commonly lower than those observed at adjacent coastal areas (Figure 2, SM2). Indeed, the lowest NO₂⁻ + NO₃⁻ concentrations were observed at the river stations (R1) with a minimum value of 1.1 μM for both rivers during the January campaign

(Figure 2), although we found significant differences between the rivers (t-test = 2.458, df = 22, $p=0.022$; SM3, Table S2). The highest concentrations of $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ were observed in spring at the stations furthest from the Colu River mouth (Figure 2a).

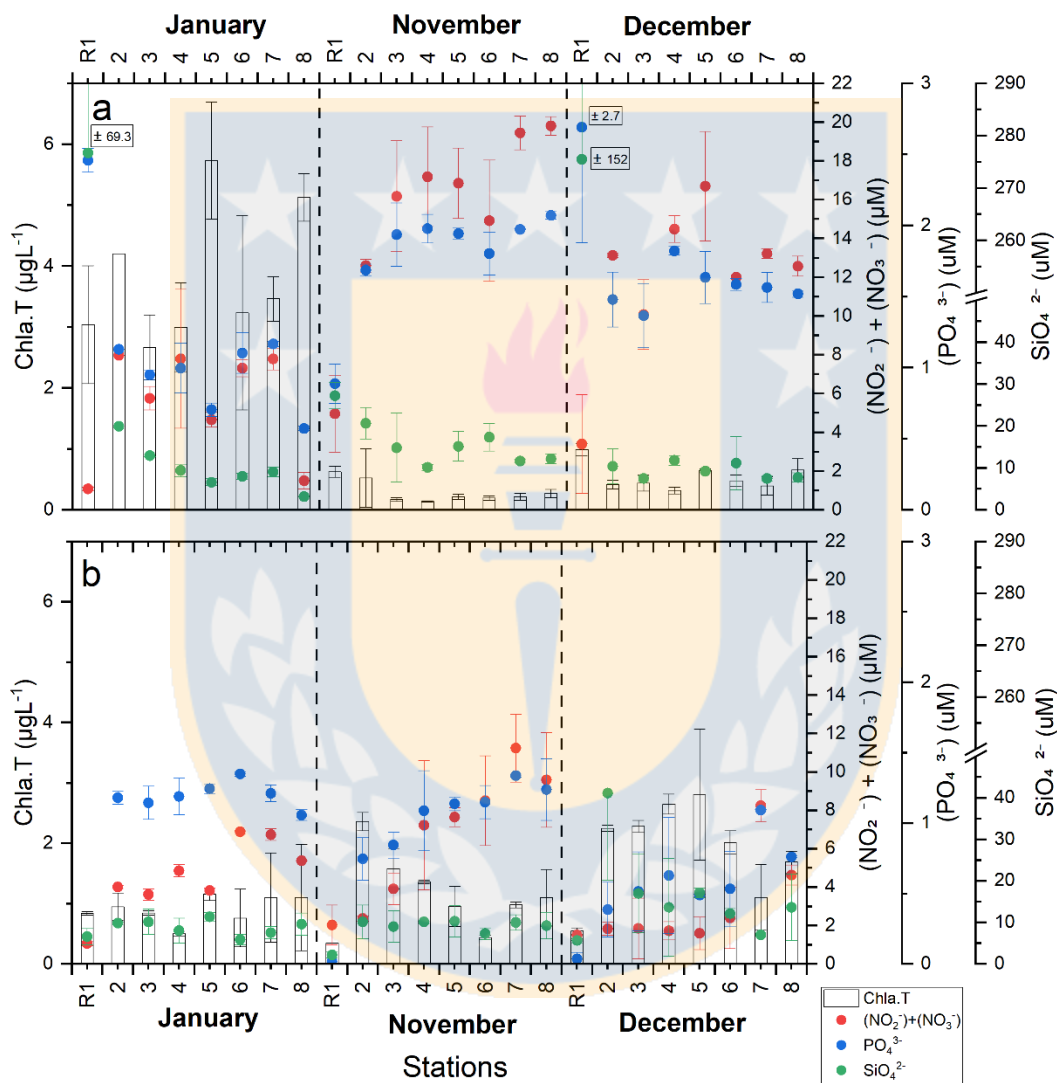


Figure 2. Mean (\pm SD) Surface chlorophyll a and nutrient concentration ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, PO_4^{3-} , Si(OH)_4) along the river-coastal ocean continuum at (a) Colu and (b) Yaldad area, during the three different campaigns (separated by vertical dashed lines). R1 represents the river station in each basin. Standard deviation values that were very large were labeled within the graph. The symbols for the variables nitrite+nitrate (red square), phosphate (blue circle) and silicate (green triangle) represent the parameter values at each sampling station. The bar above each symbol represents the standard deviation.

PO_4^{3-} concentrations fluctuated between 0.02 and 2.69 μM in both study areas (Figure 2), with significant variation between zones and sampling campaigns, for marine stations (Two-way ANOVA, Zone, $df = 2$, $F = 9.862$, $p = 0.002$; Campaign, $df = 2$, $F = 14.204$, $p < 0.001$; interaction Zone X Campaign, $df = 2$, $F = 9.321$, $p < 0.001$, SM3, Table S1.5). The highest PO_4^{3-} concentrations were observed in Colu bay during November and December (Figure 2a), whereas PO_4^{3-} concentration was lower in the Yaldad bay, especially during December (Figure 2b). Significant differences were found between Colu and Yaldad rivers (t-test = 2.783, $df = 6$, $p = 0.032$; SM3, Table S2).

Surface $\text{Si}(\text{OH})_4$ concentration ranged from 2.17 to 276.73 μM . Significant differences were observed between campaigns in both coastal zones (Two-way ANOVA, Campaign, $df = 2$, $F = 9.966$, $p < 0.001$; interaction Zone X Campaign, $df = 2$, $F = 21.247$, $p < 0.001$; SM3, Table S1.6). On the contrary, differences were not significant between the Colu coastal ocean and Yaldad Bay. Indeed, concentrations in the Colu River basin, $\text{Si}(\text{OH})_4$ were typically higher at the river mouth (R1) and estuarine area (Stn 2), than adjacent coastal areas (Figure 2a). In contrast, the lowest $\text{Si}(\text{OH})_4$ concentration between rivers, was observed at Yaldad River (R1) (Figure 2b; t-test = 3.933, $df = 21$, $p = 0.001$).

Surface Chl *a* concentration was highly variable along the river-coastal ocean continuum, both spatially and temporally (Figure 2). A large variance (mean \pm SD) was observed among Chl *a* concentrations, especially during January and December campaigns in Colu and Yaldad coastal areas, respectively. Surface Chl *a* concentration showed significant differences only between campaigns in Colu

coastal zone and Yaldad Bay (Two-way ANOVA, Campaign, $df = 2$, $F = 133.827$, $p < 0.001$; interaction Zone X Campaign, $df = 2$, $F = 290.406$, $p = 0.002$; SM3, Table S1.7). The highest Chl *a* concentrations in the adjacent coastal area were observed in Austral summer for Colu River basin ($5.73 \mu\text{g L}^{-1}$, January), and Yaldad River basin ($2.81 \mu\text{g L}^{-1}$, December). Significant differences were found between Colu and Yaldad rivers (t-test = 3.346, $df = 34$, $p = 0.001$). Indeed, low Chl *a* concentrations were typically associated to high nutrient loads in both coastal areas (Figure 3. Spearman $R^2 = -0.62$, $p < 0.001$ for $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ and Spearman $R^2 = -0.59$, $p = < 0.001$ for PO_4^{3-}). This significant correlation between Chl and nutrients ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$, PO_4^{3-} , Figure 3) was most marked at the Colu River area (Figure 2a).

3.4.3 Carbonate System along the river-coastal ocean continuum

The pH_{NBS} along the river-coastal ocean continuum for both areas ranged from 6.372 to 8.324 (Figure 4). In both areas, pH_{NBS} was lower (from 6.372 to 7.643) at the river station in comparison with the estuary and adjacent coastal area (from 7.546 to 8.324), for Colu and Yaldad, respectively (Figure 4, SM2). pH_{NBS} at the river station (R1) was lower at Yaldad than Colu, with significant differences between both river stations (t-test = 2.628, $df = 10$, $p = 0.025$; SM3, Table S2). There were significant differences in coastal pH_{NBS} between zones and sampling campaigns (Two-way ANOVA, Zone, $df = 7$, $F = 123.532$, $p < 0.001$; Campaign, $df = 2$, $F = 75.185$, $p < 0.001$; interaction Zone X Campaign, $df = 2$, $F = 168.842$, $p < 0.001$; SM3, Table S1.8). The lowest pH_{NBS} values at the coastal stations were observed during the November campaign (pH_{NBS} 7.546) in the Colu (Figure 4a). pH_{NBS} showed a strong

and significant positive correlation with chlorophyll (Spearman $R^2 = 0.70$, $p < 0.001$; Figure 3).

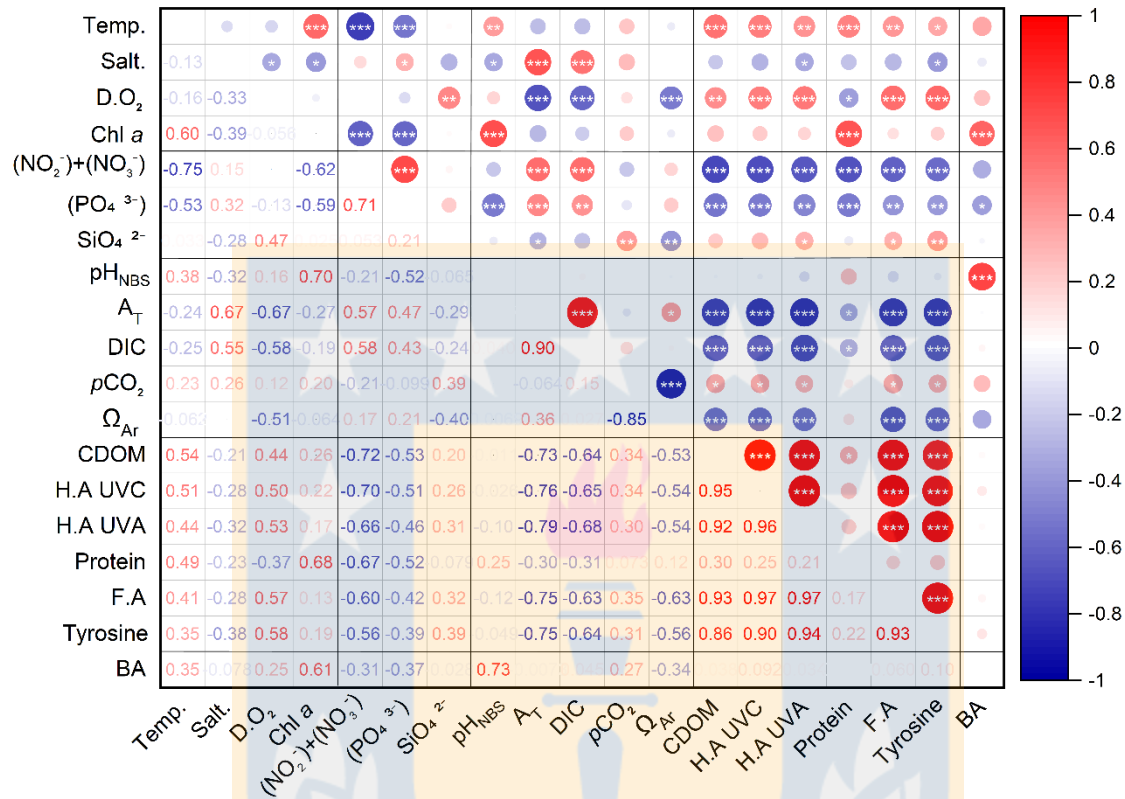


Figure 3. Spearman correlation rank for all the physical-chemical variables determined along the river-coastal ocean continuum at both river basins. The color represents whether the correlation is positive (red) or negative (blue), whereas the color and the size of the circle represents the intensity of the correlation. The larger the circle, the stronger the correlation. The asterisks inside each circle (*) indicate the correlation significance (* $p \leq 0.05$, ** $p \leq 0.01$ and *** $p \leq 0.001$).

Along the river-coastal ocean continuum of both areas, A_T and DIC ranged widely from 28.6 to 2203.4 and 22.5 to 2181.7 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, respectively (Figure 4, SM2), mostly due to very low A_T and DIC values observed in the river station (R1) of both areas. A large standard deviation (mean \pm SD) was observed for the average A_T and DIC concentrations, especially during the December campaigns in the Yaldad area (Figure 4b). Riverine DIC concentration was significantly different between river basins, with significantly higher DIC values observed at Colu River (273 to 746 μmol

kg⁻¹), than Yaldad River (19.2 to 52.2 μmol kg⁻¹) (t-test= 3.450, df= 7, *p* =0.011, SM3, Table S2). Something similar happened with A_T, where the lowest values between rivers were recorded during the December campaign in the Yaldad River (28.6 μmol kg⁻¹) (t-test= 3.393, df= 9, *p* =0.008; SM3, Table S2). Significant differences were observed between zones and sampling campaigns in Colu coastal zone and Yaldad Bay for A_T (Two-way ANOVA, Zone, df= 1, F = 21.465, *p* <0.001 and Campaign, df= 2, F = 13.321, *p* <0.001; interaction Zone X Campaign, df = 2, F = 15.904, *p* <0.001; SM3, Table S1.9) and DIC (Two-way ANOVA, Zone, df= 1, F = 8.550, *p* = 0.005 and Campaign, df= 2, F = 8.448, *p* <0.001; interaction Zone X Campaign, df = 2, F = 6.037, *p* =0.004; SM3, Table S1.10), respectively. A_T and DIC showed a strong and significant positive correlation (Figure 3, Spearman R² = 0.90, *p* <0.001).

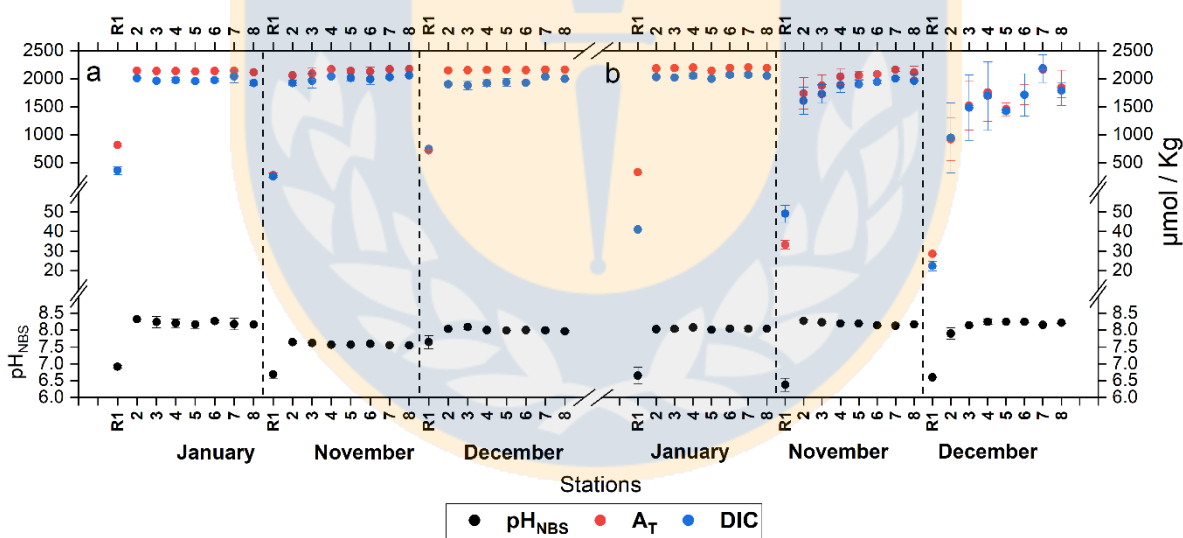


Figure 4. Mean (\pm SD) surface pH_{NBS}, total alkalinity (A_T), and dissolved inorganic carbon (DIC) along the river-coastal ocean continuum at (a) Colu and (b) Yaldad area, during the three different campaigns (separated by vertical dashed lines). R1 represents the river station in each basin.

Similar to other carbonate system parameters, *p*CO₂ was extremely heterogeneous along the river-coastal ocean continuum, ranging from 186.4 μatm to 1849.5 μatm

(Figure 5). High $p\text{CO}_2$ (1720 μatm) was observed at Colu River during both January and November (Figure 5a, R1). In contrast, despite the low pH_{NBS} observed at Yaldad River (6.37 to 6.65), the low DIC concentration ($< 50 \mu\text{mol kg}^{-1}$) determined a relatively low $p\text{CO}_2$ ($< 500 \mu\text{atm}$) during all sampling periods (SM2). A large variance (mean \pm SD) was observed for the average $p\text{CO}_2$ concentrations, especially during the December campaigns in the Yaldad area (Figure 5b). $p\text{CO}_2$ levels were significantly different between both river (t-test= 4.007, $\text{df} = 7$, $p = 0.005$, SM3, Table S2), with lower $p\text{CO}_2$ at Yaldad area (mostly $< 200 \mu\text{atm}$) in comparison to Colu area (from 500 to 1717 μatm). Similarly, significant differences between zones and sampling campaigns were observed in the $p\text{CO}_2$ of the coastal zone of Colu and Yaldad Bay (Two-way ANOVA, Zone, $\text{df} = 1$, $F = 7.985$, $p = 0.006$; Campaign, $\text{df} = 2$, $F = 5.089$, $p = 0.008$; interaction Zone X Campaign, $\text{df} = 2$, $F = 8.384$, $p = 0.001$; SM3, Table S1.11).

Ω_{Ar} during the study ranged from 0.47 to 2.83 (Figure 5). A large standard deviation (mean \pm SD) was observed for the average Ω_{Ar} concentrations, especially during the December campaigns in the Yaldad area (Figure 5b). Significant differences were observed between Colu coastal zone and Yaldad Bay (Two-way ANOVA, Zone, $\text{df} = 1$, $F = 27.322$, $p < 0.001$; interaction Zone X Campaign, $\text{df} = 2$, $F = 31.094$, $p < 0.001$; SM3, Table S1.12), but differences between sampling campaigns were not significant. The lowest Ω_{Ar} values were observed in the coastal area of Yaldad, especially during December ($\Omega_{\text{Ar}} = 0.47$). In contrast, saturated waters were observed during all sampling campaigns at the Colu river-influenced coastal area

(Figure 5a, Ω_{Ar} 1.37 to 2.83). A strong and negative significant correlation was observed between pCO_2 and Ω_{Ar} (Figure 3, Spearman $R^2 = 0.85$, $p = <0.001$).

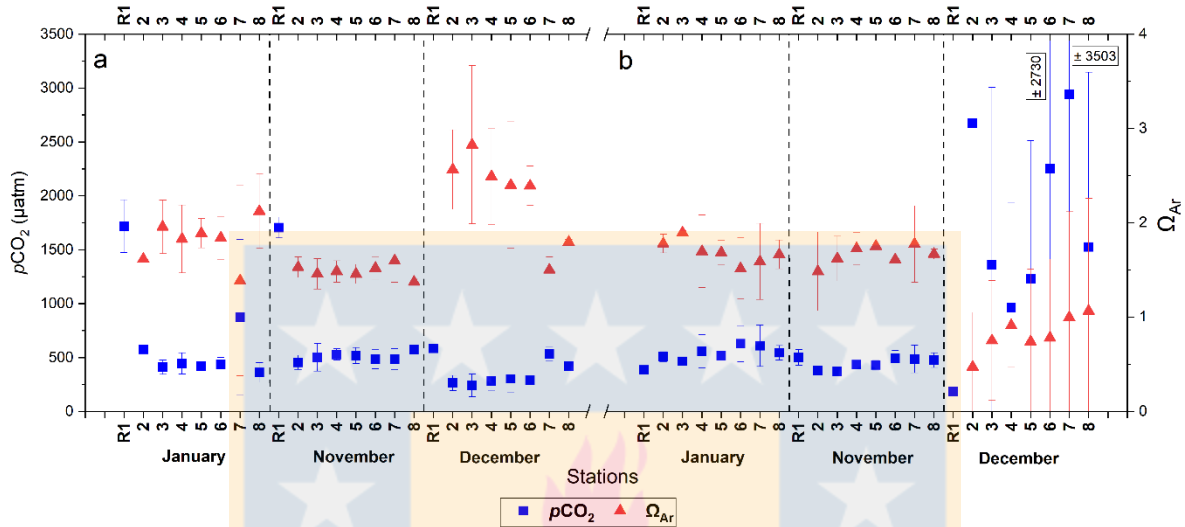


Figure 5. Mean (\pm SD) surface partial pressure values of CO_2 (pCO_2) and saturation state of aragonite (Ω_{Ar}) along the river-coastal ocean continuum at (a) Colu and (b) Yaldad area, during the three different campaigns (separated by vertical dashed lines). R1 represents the river station in each basin. Standard deviation values that were very large were labeled within the graph.

3.4.4 CDOM and *f*DOM concentration and composition

The values of CDOM and the *f*DOM components (UVC humic-like acids, UVA humic-like acids and Fulvic-like acids, Figure 6) were significantly different (t-test, $p = <0.05$) between Colu and Yaldad River (SM3, Table S2). There were no significant differences between rivers for Protein-like and Tyrosine-like components (SM3, Table S2). Particularly, CDOM was significantly higher both in the river and adjacent coastal ocean at Yaldad area than Colu. Maximum CDOM proportions at the river station were different between Colu and Yaldad (R1, 2.77 and 5.34 m^{-1} , respectively; t-test= -9.574, df= 10, $p <0.001$). Significant differences were observed for CDOM and all *f*DOM parameters, between zones and sampling campaigns, in the Colu coastal ocean and Yaldad Bay (Two-way ANOVA, Zone, Campaign, interaction

Zone X Campaign, $p < 0.006$, SM3, Table S1.13, S1.14, S1.15, S1.16, S1.17 and S1.18). Humic acids, especially Humic-like acids UVC were significantly higher (Two-way ANOVA, Zone, $df = 1$, $F = 100.531$, $p < 0.001$; campaign, $df = 2$, $F = 30.492$, $p < 0.001$; interaction Zone X Campaign, $df = 2$, $F = 35.183$, $p < 0.001$) in Yaldad Bay than Colu coastal zone (Figure 6b and c, SM3, Table S1.14). Protein-like components were higher during January in the adjacent coastal ocean at the Colu area (Two-way ANOVA, Zone, $df = 1$, $F = 7.563$, $p = 0.006$; Campaign, $df = 2$, $F = 38.104$, $p < 0.001$; interaction Zone X Campaign, $df = 2$, $F = 20.992$, $p < 0.001$, Figure 6e, SM3, Table S1.16), together with maximum Chl *a* concentrations (Figure 2a). There was also a strong and significant positive correlation between Chl *a* and proteins (Figure 3, Spearman $R^2 = 0.68$, $p < 0.001$). A small standard deviation (mean \pm SD) was observed for the average concentrations of CDOM and fDOM components during the sampling campaigns for both study areas (Figure 6).

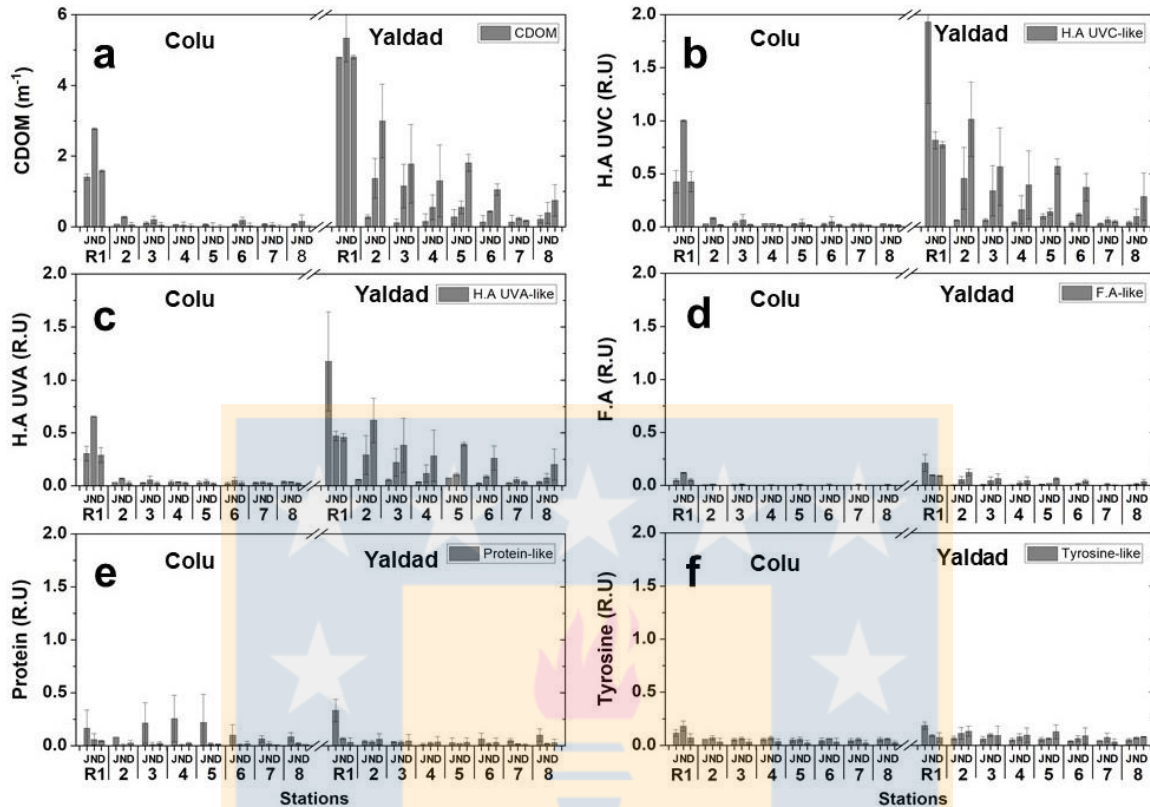


Figure 6. Mean surface proportion of CDOM (a) and fDOM composition, including Humic-like acids UVC (H.A UVC) (b), Humic-like acids UVA (H.A UVA) (c), Fulvic-like acids (F.A) (d), Proteins-like (e) and Tyrosine-like (f), along the river-coastal ocean continuum at Colu and Yaldad area, during three different campaigns (J=January; N= November and D= December). The bar above each symbol represents the standard deviation (\pm SD). R1 represents the river station in each basin.

The Spearman correlation analyses showed a strong significant correlations ($p < 0.001$) between CDOM and components such as humic-like acids (UVC and UVA), Fulvic-like acids and Tyrosine-like (Figure 3). Furthermore, the correlation analyses also evidenced strong negative correlation between CDOM with A_T and DIC along the entire river-coastal ocean continuum (Figure 3).

A positive linear relationship was found among CDOM, Humic-like acids (UVC, UVA), Fulvic-like acids with salinity ($R^2=0.5$) in both study areas (SM3, Table S3), showing an increasing contribution of humic-like DOM derived from the catchments

towards the coastal river-ocean continuum. In addition, a high linear correlation ($R^2=0.7$) was also found among CDOM, Humic-like acids (UVC, UVA), Fulvic-like acids, salinity with DIC and A_T , respectively, in both study areas, (SM3, Fig.S1 and S2).

3.4.5 Bacterioplankton abundance

Bacterioplankton abundance (BA) was only analyzed in two seasons, November (Austral spring) and December (Austral summer), pooling all stations in each area (SM1, Fig. S4), BA ranged from 169×10^3 to 1297×10^3 cells mL^{-1} (SM2). Significant differences were not found between the two rivers (t-test= 3.214, df= 2, $p=0.085$). The maximum BA for the river stations was observed at Colu (300×10^3 cell mL^{-1}) whereas the highest BA for the coastal area stations was observed at Yaldad Bay (1297×10^3 cell mL^{-1}) in both cases during the December campaign. Significant differences were observed between zone and sampling campaign in the coastal zone of Colu and Yaldad Bay (Two-way ANOVA, Zone, df= 1, $F = 22.884$, $p < 0.001$ and Campaign, df= 7, $F = 4.865$, $p = 0.037$, SM3, Table S1.19). The Spearman correlation analyses showed a strong and significant positive correlation ($p < 0.001$) among bacterioplankton abundance with chlorophyll (Spearman $R^2 = 0.61$) and pH_{NBS} (Spearman $R^2 = 0.73$). No significant correlations were observed between BA and pCO_2 , omega nor DIC.

3.4.6 Land use

There were striking differences in land use between Colu and Yaldad basins (SM1, Fig. S5). The Colu basin exhibited reduced forest cover (~25%), scrublands and grasslands with 38% and 34% cover dominate land use, respectively (SM1, Fig. S5a). In stark contrast, the Yaldad basin showed a near-continuous cover of native

forest, which covered 82% of the total area (SM1, Table S4 and Fig. S5b). The use of grasslands included agriculture, livestock grazing and grasslands improved with fertilizers (Odepa, 2009, <https://www.odepa.gob.cl/>).

A principal component analysis (PCA) for all the stations with marine influence allowed us to examine the influence of land use as a driver of the spatial structure of the different physical/chemical parameters. The PCA performed on our environmental data yielded three principal components that together explained 84% of the total variance and the reduced dimensionality allowed for a clear separation between the two basins (Figure 7). The first principal component (PC1) explained 54% of the interaction between variables; it was characterized by significant positive coefficients (weights > 0.6) assigned to the variables CDOM, humic-like acids (UVC and UVA), fulvic acids, tyrossine, temperature, $p\text{CO}_2$ and the land uses native forest, wetland and water body. A negative but significant coefficient was associated with nutrient concentration (nitrite+nitrate and phosphate), A_T , DIC, Ω_{Ar} , grassland, scrubland and urban land use. Principal component two (PC2) accounted for 17% of the interaction, with a high but positive coefficient for silicate concentration, oxygen and negative for pH_{NBS} and salinity. Principal component three (PC3), which explained 12%, grouped the variables protein and chlorophyll with a high and positive coefficient (Figure 7). A grouping of the variables into four groups was observed according to the correlation and influence between them.

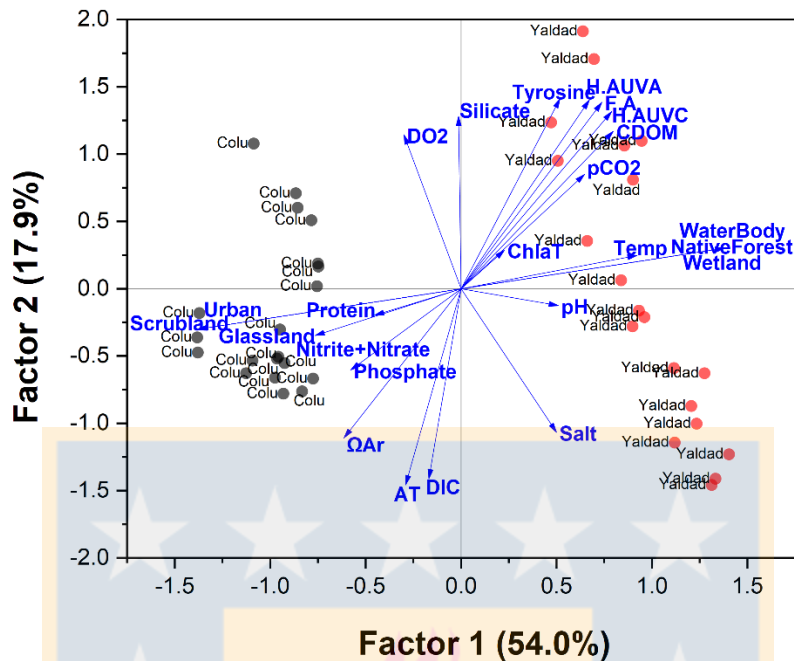


Figure 7. PCA Mar Colu Yaldad. PCA-based clustering of temperature (Temp.), salinity (Salt.), dissolved oxygen (DO_2), chlorophyll (Chla), nutrients (nitrite+nitrate, phosphorus, silicate), carbonate system (pH_{NBS} , AT, DIC, Ω_{Ar} , pCO_2), CDOM and humic-like acid components (H. A UVC and H.A UVA), fulvic-like acids (F.A), Protein-like, Tyrosine-like) and soil uses (Glassland, Urban, Scrubland, Wetland, Native Forest, Water body). Only for the variables in Yaldad Bay (red circles) and the coastal area of Colu (black circles). The axes correspond to the first two principal components, which together explain 71% of the total variance.

3.5 Discussion

3.5.1 Physical-chemical spatial variability along the river-ocean continuum

In northern Patagonia, and particularly over Chiloé Island, the precipitation regime together with the lithological characteristics, and the influence of anthropogenic activities, determine the riverine contribution of nutrients and inorganic carbon to the adjacent coastal areas (Iriarte et al., 2007; Oyarzun et al., 2007; Silva, 2008; Silva and Vargas, 2014).

In our study, the highest phosphate and nitrate+nitrate concentrations were recorded in the Colu River, where land use was dominated by anthropogenic activities. Similar

results from different riverine systems have shown that urban and grassland uses (agricultural and livestock) in the watersheds contribute significantly to phosphorus and nitrogen export from the river to the estuary, and then, to the adjacent coastal waters (e.g., Seitzinger et al., 2005; Stedmon et al., 2006; Barnes and Raymond, 2009; Weston et al., 2009; Savage et al., 2010; Petrone et al., 2011; Ilnicki, 2014). In contrast, in the Yaldad River, nutrient concentrations were significantly lower considering that it is a more pristine area, with a significant contribution of native forest cover (Figure 2b). Regarding nutrient concentrations in the adjacent coastal areas influenced by these freshwater discharges, our results evidenced the influence of the contrasting land uses (SM1 Fig. S5), with higher concentrations of phosphate and nitrates at the surface of the river-coastal ocean continuum at Colu compared to Yaldad (Figure 2a). Indeed, these results contrast previous observations in the northern Patagonia sea, where lower surface concentrations of phosphate and nitrates were found (e.g., Silva, 2008), and probably from marine origin.

Terrestrial subsidies of silica and carbon to river waters are typically influenced by the dominant weathering regimes (e.g., silicate vs. carbonate weathering; Dürr et al., 2005, 2011; Tipper et al., 2006; Zhang et al., 2009), the lithological characteristics of the basin (e.g., Amiotte et al., 2003; Dürr et al., 2005, 2011; Gurumurthy et al., 2012; Tsering et al., 2019), and precipitation (leaching from the rock) (e.g., Tipper et al., 2006; Nather-Khan and Firuza, 2010; Gurumurthy et al., 2012; Tsering et al., 2019). Nonetheless, it can be also modified by changing land uses (Amiotte et al., 2003; Conley et al., 2008; Zhang et al., 2009; Nather-Khan and Firuza, 2010; Struyf et al., 2010). Different authors have shown the importance of outcropping and

weathering of silicate rocks for atmospheric CO₂ uptake, DIC release and alkalinity export from rivers to the adjacent sea (Amiotte et al., 2003; Tipper et al., 2006; Fortner et al., 2012). In terms of the lithology of our studied river basins, the area is characterized by silicate compounds (SERNAGEOMIN, 2003). Given the similar lithology for both basins, we would have expected that Si(OH)₄ concentrations were similar in both rivers. However, silica concentrations were on average higher (>150 μM) at the Colu River, which suggests that agricultural pasture use could also provide additional silica inputs to riverine waters in conjunction with other factors (e.g., pH of waters and how much mechanical or chemical erosion exists in the basin). Indeed, it has been previously reported that agricultural development (e.g., fertilizers, land clearing, deforestation) can result in increased silica input in surface runoff (stream water) and into the hydrographic basin (Barth et al., 2003; Conley, et al., 2008; Zhang et al., 2009; Nather-Khan and Firuza, 2010; Fortner et al., 2012).

In terms of inorganic carbon, Barnes and Raymond (2009) conducted a similar study in small basins with different land uses, and similar hydrological characteristics than those of our study area. They observed that basins with agricultural use exported approximately 3.9 times more DIC than forested basins, as a result of accelerated chemical weathering of the rock and additions of fertilizers and manure. In our study area, DIC concentrations at the Colu River basin were on average ten times higher than in the Yaldad River basin, whose predominant land use was associated with grassland and native forest, respectively (Figure 4, SM1 Fig. S5). In this respect, different authors have suggested that lithology and soil remobilization by anthropogenic activity such as agriculture and urbanization can release large

amounts of DOM and DIC from the basin soil into the riverine water (e.g., Stedmon, et al., 2006; Barnes y Raymond, 2009; Wilson and Xenopoulos, 2009; Zhang et al., 2009; Sickman et al., 2010; Petrone et al., 2011; and Graeber et al., 2015). Activities such as irrigation, land plowing, and intensive fertilization for agriculture purposes, may favor processes of rock dissolution and organic matter degradation which may contribute to increasing organic and inorganic carbon flux to the river (Barth et al., 2003; Barnes and Raymond, 2009; Abrantes et al., 2013; Graeber et al., 2015; Guo et al., 2015 and Pérez et al., 2015). Based on these observations and our land use analyses, our results clearly evidence that not only high DIC concentrations but also high $p\text{CO}_2$ and A_T observed at the Colu River basin could be the result of grassland – agricultural use (Figure 4a and 5a, SM1 Fig. S5a). These results agree with observations for other small rivers and river-coastal ocean areas upon high anthropogenic disturbances (e.g., Oyarzun et al., 2007; Zhang et al., 2009; Bauer and Bianchi, 2011; Fierro et al., 2021). The physicochemical conditions in the adjacent coastal ocean showed the influence of the contrasting land use between both river basins over the seawater carbon chemistry of the adjacent coastal, where the highest DIC and A_T values were observed in the river-influenced Colu coastal stations.

3.5.2 CDOM distribution along the river-ocean continuum

Patterns of land use in watersheds constitutes one of the key factors in the export of terrestrial organic matter into river systems and adjacent coastal zones (Jørgensen et al., 2011; Graeber et al., 2015; Osburn et al., 2015; Massicotte et al., 2017). This remote region of northern Patagonia contains short-length and low discharge rivers,

which have been poorly studied. Unfortunately, due to the lack of information about river discharge in the area, it was not possible to quantitatively estimate the fluxes of terrigenous material into the coastal ocean. Notwithstanding, both basins share a similar topography, but the Yaldad catchment is 3.5 times larger than Colu (Figure 1), hence larger streamflows are expected from the former than the latter. Thus, the present study is a first approximation to assess the influence of contrasting land uses on CDOM proportion and *f*DOM components in the river and adjacent coastal zone, as there is insufficient research in the river-coastal ocean continuum of northern Patagonia.

Our results show a significantly higher concentration of CDOM and *f*DOM in the adjacent coastal area of Yaldad, compared to the Colu area in northern Patagonia. These differences could be due in large part to the different land uses in these basins. It is well known that allochthonous sources of CDOM to the coastal ocean derive mainly from the degradation of terrestrial vegetation (e.g., native forests, wetlands and scrublands) and soil organic matter from tributary hydrographic basins (Coble, 2007; Nelson and Siegel, 2013; García et al., 2018; Zhao et al., 2018; Sánchez-Pérez et al., 2020). This allochthonous organic matter is constituted of a complex mixture of higher molecular weight, aromaticity and more refractory compounds, e.g., humic-like acids UVC and UVA, fulvic-like, lignin and tannins (Stedmon, et al., 2007; Fellman et al., 2010; Graeber et al., 2015; Osburn et al., 2016; Roiha et al., 2016; Lambert et al., 2017; Shao and Wang, 2020).

In this sense, the Yaldad basin, with about 82% of its area covered by native forest, showed four times higher CDOM proportion than the Colu basin, which was

predominantly covered by grassland and scrubland (SM1, Fig. S5). In addition, the highest concentrations of fulvic-like and humic-like acid *f*DOM components (UVC and UVA) were observed in the river stations of both basins and in the adjacent coastal area of Yaldad Bay (Figure 6b, c and d). The autochthonous origin of CDOM and *f*DOM results from the degradation of organic matter produced *in situ* by living organisms (e.g., phytoplankton exudate, microbial reworking) and is mainly constituted by labile compounds (e.g., protein-like and tyrosine-like), which are rapidly mineralized by bacteria and other aquatic heterotrophs, thus releasing inorganic nutrients usable by other members of the microbial network (Williams et al., 2010; Lambert et al., 2016; González et al., 2019; Martínez-Pérez et al., 2019). Consequently, our results suggest that in our stations with a higher marine influence (Figure 1d, e), protein-like and tyrosine-like concentrations (Figure 6e, f) could be the result of the local autochthonous phytoplankton production, which was also evidenced by high chlorophyll concentrations (Figure 2), especially in Yaldad Bay ($1.5 \pm 0.1 \mu\text{g L}^{-1}$). These results were similar from those observed by Nimptsch et al. (2015) and González et al. (2019) in northern Patagonia, where they reported that autochthonous tyrosine-like substances were mainly the result of bacterial metabolism and exudate from primary producers.

The PCA analysis illustrated the effects the multivariate structure highlights the role that the extensive cover of native forest and wetlands had on the concentration of CDOM and humic components in the Yaldad area and its divergence with grassland (agriculture), scrubland and urban use and nutrients (Figure 7). At the same time,

the carbonate system parameters seemed to be more strongly driven by land use in the Colu basin.

In our study, the concentration of CDOM and *f*DOM components varied in quantity along the river-coastal ocean continuum (Figure 6), decreasing from the river to the adjacent coastal zones in both basins, as observed for different aquatic ecosystems (e.g., Wilkinson et al., 2013; Hu et al., 2017; Massicotte et al., 2017; García et al., 2018; Sánchez-Pérez et al., 2020). The spatial variation in concentrations could be associated with degradation and transformation processes undergone by CDOM and allochthonous *f*DOM components along the continuum (e.g., photobleaching, microbial consumption and production, mineralization, chemical degradation, sedimentation, flocculation and production by photosynthetic organisms) (Fasching et al., 2014; Lambert et al., 2016; Roiha et al., 2016; Massicotte et al., 2017; Martínez-Pérez et al., 2019). These processes should operate actively to decrease the molecular weight of organic matter and subsequently its reactivity along the river-coastal ocean continuum (Fasching et al., 2014; Lambert et al., 2016; Hu et al., 2017; Massicotte et al., 2017).

3.5.3 Influence of riverine CDOM and other *f*DOM components on the carbonate chemistry in the adjacent coastal area

The input of dissolved organic matter to aquatic ecosystem by anthropogenic processes influences CO₂ fluxes through processes such as eutrophication and acidification (Meybeck and Vörösmarty, 2000; Wilson and Xenopoulos, 2009; Feely et al., 2010; Regnier et al., 2013; Graeber et al., 2015). However, research focused on the influence of the allochthonous input of CDOM and *f*DOM on the carbonate

system (pH , A_T , pCO_2 , DIC) of the coastal zone is scarce, and difficult to assess. According to our results, the differences in land use between basins clearly influenced the CDOM and fDOM proportion in the rivers and the adjacent coastal zone. Moreover, the clear statistical relationships between these compounds, provides a strong indication of the influence and impacts of CDOM and fDOM on the surface water carbonate system parameters (A_T and DIC).

Different authors argue that inputs and degradation of allochthonous organic material can change the amount and character (e.g., more or less labile) of DOM in rivers and estuaries (Stedmon et al., 2005; Stedmon et al., 2006; Burns et al., 2008; Bauer and Bianchi, 2011; Petrone et al., 2011). Similarly, anthropogenic inputs of organic matter also influence DIC and pH in the river-coastal ocean continuum (Barth et al., 2003; Barnes and Raymond, 2009; Feely et al., 2010). Our results showed that the Yaldad River, with predominantly native forest cover, presented the highest CDOM and fDOM values (SM1, Fig. 5b), while carbonate system values were the lowest (A_T , DIC and pH) (Figure 4b). In contrast, the freshwater at Colu River, a grassland-dominated basin, displayed a low CDOM proportion and pCO_2 , A_T , DIC values were significantly higher (Figure 4a and 5a). These findings are in agreement with similar report suggesting that the input of allochthonous material not only increases the concentrations of dissolved and particulate organic carbon (Silva., 2008; Silva et al., 2011; McDonald et al., 2013; Cai, 2011) but also can affect other chemical parameters such as DIC, pH and pCO_2 (Pérez et al., 2015; McDonald et al., 2013; Cai, 2011).

In our study, statistical analyses showed that there were significant differences between zones and between sampling campaigns in river and sea stations, for parameters such as $p\text{CO}_2$, pH, DIC, A_T , CDOM and $f\text{DOM}$. During the December sampling campaign in the Yaldad area, it coincided with abundant rainfall and high river flow, which caused a dilution of both total alkalinity and DIC. Under low alkalinity conditions, reduced buffering capacity of river water resulted in low pH values, but not necessarily high DIC or $p\text{CO}_2$ concentration. Other authors have observed similar conditions and processes. For example Humborg et al. (2010), Cai, (2011), Butman and Raymond (2011) and Lapierre et al. (2013) propose that low DIC, and consequently low $p\text{CO}_2$, conditions can occur in large rivers with high flow or in areas with high rainfall. These authors speculate on some possible causes of these conditions e.g., as river flow increased the residence time of organic matter in the water column was shorter, decreasing exposure to photochemical and bacterial decomposition. Butman and Raymond (2011) posit that regionally, carbon dioxide evasion from streams and rivers is positively correlated with annual precipitation.

CDOM was negatively correlated with A_T and DIC, which could have been influenced through the co-variation with salinity, as freshwater is gradually diluted in the coastal ocean. However, the strength of the correlation was slightly higher with CDOM than with salinity (Figure 3). CDOM was significantly higher in Yaldad, and in this area, it showed a clear trend from high CDOM/low DIC concentration in inland waters to low CDOM/high DIC in marine waters (SM3, Fig. S1c) along the salinity gradient (Fig. S2a, c). This finding could be supported by the fact that photo-production of DIC from CDOM can be an important transformation process of CDOM along the

estuarine system (Guo et al., 2012). In addition, we can also observe that river-influenced waters in Yaldad were more commonly sub-saturated in terms of CaCO_3 ($\square_{\text{Ar}} < 1$), at least during our observations, in comparison to Colu (SM3, Fig. S2d).

We expected more elevated $p\text{CO}_2$ values in the river basin with higher CDOM proportions (Yaldad), but the opposite trend was observed. However, other authors (e.g., Cai, 2011; McDonald et al., 2013; Lapierre et al., 2013 and Fasching et al., 2014) did not find a strong and significant correlation between $p\text{CO}_2$ and CDOM in riverine systems, as in our results (Figure 3). These authors speculate that the CDOM proportion is one of several factors that can influence $p\text{CO}_2$ in water bodies. For example, precipitation contributes to the release of CO_2 to the atmosphere (Butman and Raymond, 2011) and the stream flow, turbulence and size of rivers can increase gas exchange with the atmosphere, thus lowering $p\text{CO}_2$ (Humborg et al., 2010 Lapierre et al., 2013; Cai 2011). Moreover, the type of water (fresh or seawater) and ecosystem (river, lake, estuary, sea) also influences the interactions between chemical processes (Cai 2011).

Nevertheless, despite we did not find a clear relationship between CDOM and $p\text{CO}_2$ at the adjacent marine area, highest $p\text{CO}_2$ levels were observed in Yaldad upon relatively high CDOM proportions. Even more, extremely high $p\text{CO}_2$ levels match with periods of high bacterioplankton abundance (SM1, Fig. S4), which could have been fueled by both autochthonous material, but with the significantly higher concentration of allochthonous organic material evidenced from the high concentration of humic-like acids in Yaldad (UVC and UVA; Figure 6b, c). In this regard, it is known that the coastal carbonate system may be modified by photochemically and microbial processes, through degradation and respiration of

both autochthonous and allochthonous CDOM, releasing CO₂ into seawater, which can generate an increase in pCO₂ (Humborg et al., 2010; Lapierre et al., 2013; Wilkinson et al., 2013; Fasching et al., 2014; Roiha et al., 2016). Moreover, the potential for biogeochemical processing, coinciding with low DIC and A_T values and high CDOM and fDOM described above, are well aligned with the significantly lower pH observed in both rivers, particularly Yaldad (Figure 4b and Figure 6). On the other hand, the stable pH observed along the coastal zone stations of both study zones, was associated with low CDOM and fDOM values and elevated DIC and A_T which significantly influence the buffer capacity of seawater. Variations in the carbonate system could be even more important during some months/periods of the year (e.g., during higher rainfall events), where an increased concentration of allochthonous terrestrial CDOM/fDOM could play major role on the carbonate chemistry of the adjacent coastal ocean, becoming more important than the local metabolism driven by autochthonous primary production and respiration (Feely et al., 2010; Williams et al., 2010; Bauer and Bianchi, 2011; Jørgensen et al., 2011; Lambert et al., 2016; Roiha et al., 2016, Martínez-Pérez et al., 2019).

Although the results are preliminary, they suggest that the contrasting land uses and physical-chemical degradation processes acting on the CDOM and fDOM components could influence the parameters of the carbonate system in the surface waters of the adjacent coastal zone. Nevertheless, our observations suggest the influence of terrestrial material (CDOM/fDOM) on seawater chemistry, but we still need more research effort to explore more directly the potential role of CDOM on carbonate chemistry. In consequence, we interpret our results with caution, as

biogeochemical processes in the river are different from those occurring in seawater, in addition to the differences between watersheds.

3.5.4 Implications of riverine CDOM for the shellfish farming activity

One of the main socio-economic activities of northern Patagonia is farming of *Mytilus chilensis* (*Mytilidae*, Rafinesque, 1815), an activity where Chile ranks among the top five worldwide (FAO 2020). Most of the mussel cultivation systems in the region are located in river-influenced embayments much like the ones located near some of our sampling stations (Figure 1e). As discussed in the previous section, native forests coverage along the Yaldad River determined a high CDOM and *f*DOM concentration along the river-coastal ocean continuum, which in turns could occasionally determine CaCO₃ undersaturated waters ($\Omega_{Ar} < 1$) of high *p*CO₂. Different experimental studies have demonstrated the negative impact of high *p*CO₂ / low Ω_{Ar} waters on mussel's physiology (e.g., Navarro et al., 2013; Thomsen et al., 2013; Ventura et al., 2016; Saavedra et al., 2018; San Martín et al., 2019, Saavedra et al., 2020). Upon such conditions, biogenic calcification, growth, survival, immune response, and other processes can be impaired (e.g., Araneda et al., 2016; Castillo et al., 2017; Saavedra et al., 2018; Ramajo et al., 2020; Yévenes et al., 2021). Earlier studies on *M. chilensis* from Navarro et al. (2013, 2016) have reported the negative impact of high *p*CO₂ conditions on the scope of growth, one of the most sensitive measures of stress, which is also considered a suitable parameter for measuring effects on fitness (Widdows, 1985). Nevertheless, exposure to episodic events of high CDOM/*f*DOM, and high *p*CO₂ could also drive local adaptation in such mussel populations (e.g., Navarro et al., 2013; Vargas et al., 2017), and/or high food

availability and/or seston concentration in this river-influenced area (as evidenced by high Chl *a* concentration, Fig. 3a) could confer them resistance to such stressful conditions. Adaptation and adaptive plasticity of organisms to environmental stressors has been studied in different aquatic ecosystems. For example, Van Colen et al. (2020) demonstrated that feeding plasticity on clam (*Scrobicularia plana*) had indirect impacts by reducing the vulnerability of herbivores to high $p\text{CO}_2$ and temperature. Ventura et al. (2016) observed that organisms such as mussel larvae (*Mytilus edulis*) have high thresholds (rate) of tolerance to acidified and sub-saturated seawater in which larval growth is sustained. Additionally, Thomsen et al. (2013) concluded that the blue mussel *Mytilus edulis* could tolerate high ambient $p\text{CO}_2$ when food supply is abundant at the Kiel Fjord (in Western Baltic Sea). Nevertheless, future research should be accomplished for exploring how persistent/chronic is this exposition to corrosive waters driven by the riverine/terrestrial CDOM export to the coastal ocean, and how marine organisms can physiologically regulate the exposition to such riverine fluxes, especially under scenarios of changing land uses, climate change, and hydrological cycles. In this context, our results are highly valuable for territorial planning strategies and marine spatial planning when considering both present and/or future areas for mussel farming activity in this and other similar coastal areas worldwide.

3.6 Summary

Our results suggest that there are manifest differences between the study basins and that there is a strong negative correlation among CDOM and *f*DOM components with carbonate system parameters. We can conclude that contrasting land uses may

influence the concentration of colored dissolved organic matter (CDOM/*f*DOM) in the river-coastal ocean continuum, and this in turn may influence the carbonate system (A_T and DIC) of the adjacent coastal zone. It is also true that the negative correlation between CDOM with A_T and DIC, could have been influenced through the co-variation with salinity, as freshwater is gradually diluted in the coastal ocean. However, the strength of the correlation was slightly higher with CDOM than with salinity. In the Yaldad basin with predominance of native forest, higher concentration of CDOM and low values of A_T and DIC were observed in river and in the coastal zone. In contrast, the basin with greater human intervention, presented higher values of nutrient concentration, A_T and DIC. Overall, the results provide a first approximation that land uses along river basins can influence the concentration of CDOM/*f*DOM and on the carbonate chemistry of the adjacent coastal waters, with possible implications for the development of the local shellfish farming activity.

3.7 References

1. Abrantes, K. G., Barnett, A., Marwick, T. R., Bouillon, S., 2013. Importance of terrestrial subsidies for estuarine food webs in contrasting East African catchments. *Ecosphere*. 4, 14. doi:10.1890/ES12-00322.1
2. Aguayo, M., Pauchard, A., Azócar, G., Parra, O., 2009. Land use change in the south central Chile at the end of the 20th century. Understanding the spatio-temporal dynamics of the landscape. *Revista Chilena de Historia Natural*. 82, 361 - 374. doi:10.4067/S0716-078X2009000300004
3. Alaska Satellite Facility (ASF). ALOS PALSAR images with high spatial resolution. (<https://search.asf.alaska.edu/#/>). (accessed 7 May 2019)
4. Alvarez-Garreton, C., Lara, A., Boisier, J.P., Galleguillos, M., 2019. The Impacts of Native Forests and Forest Plantations on Water Supply in Chile. *Forests*. 10, 473. doi:10.3390/f10060473
5. Amiotte, S. P., Probst, J-L., Ludwig, W., 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*. 17, 1038. doi:10.1029/2002GB001891

6. APHA, 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC, USA, 940 pp.
7. Araneda, C., Larraín, M.A., Hecht, B., Narum, S., 2016. Adaptive genetic variation distinguishes Chilean blue mussels (*Mytilus chilensis*) from different marine environments. *Ecology and Evolution* 6, 3632 - 3644. doi:10.1002/ece3.2110
8. Ashur, M. M., Johnston, N. K., Dixon, D. L., 2017. Impacts of Ocean Acidification on Sensory Function in Marine Organisms. *Integrative and Comparative Biology*. 57, 63 - 80. doi:10.1093/icb/ix010
9. Atlas, E., Hager, S., Gordon, L., Park, P., 1971. A practical manual for use of the Technicon Autoanalyzer in sea water nutrient analyses. OSU Dept. of Oceanography, Technical Report, 215 pp.
10. Barnes, R. T., Raymond, P. A., 2009. The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds. *Chemical Geology*. 266, 318 - 327. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.06.018
11. Barth, J. A., Cronin, A., Dunlop, J., Kalin, R., 2003. Influence of carbonates on the riverine carbon cycle in an anthropogenically dominated catchment basin: evidence from major elements and stable carbon isotopes in the Lagan River (N. Ireland). *Chemical Geology*. 200, 203 - 216. doi:10.1016/S0009-2541(03)00193-1
12. Bauer, J. E., Bianchi, T. S., 2011. Dissolved organic carbon cycling and transformation, in: Wolanski, E., McLusky, D. S. (Eds.), *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. Academic Press, Waltham, Mass, 5, 7 - 67. doi:10.1016/B978-0-12-374711-2.00502-7
13. Bauer, J. E., Cai, W. J., Raymond, P. A., Bianchi, T. S., Hopkinson, C. S., Regnier, P. A. G., 2013. The changing carbon cycle of the coastal ocean. *Nature*. 504, 61 - 70. doi:10.1038/nature12857
14. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile (BCN). Territorial information of Chile, Mapoteca. (www.bcn.cl) (accessed 15 January 2020)
15. Burns, K. A., Hernes, P. J., Brinkman, D., Poulsen, A., Benner, R., 2008. Dispersion and cycling of organic matter from the Sepik River outflow to the Papua New Guinea coast as determined from biomarkers. *Organic Geochemistry*. 39, 1747 - 1764. doi:10.1016/J.ORGGEOCHEM.2008.08.003
16. Cai, W.-J., 2011. Estuarine and Coastal Ocean Carbon Paradox: CO₂ Sinks or Sites of Terrestrial Carbon Incineration? *Annual Review of Marine Science*, 3(1), 123–145. doi: 10.1146/annurev-marine-120709-142723
17. Castillo, N., Saavedra, L. M., Vargas, C. A., Gallardo-Escárate, C., Détrée, C., 2017. Ocean acidification and pathogen exposure modulate the immune response of the edible mussel *Mytilus chilensis*. *Fish & shellfish immunology*. 70, 149-155. doi:10.1016/j.fsi.2017.08.047
18. Cawley, K. M., Butler, K. D., Aiken, G. R., Larsen, L. G., Huntington, T. G., McKnight, D. M., 2012. Identifying fluorescent pulp mill effluent in the Gulf of Maine and its watershed. *Marine Pollution Bulletin*. 64, 1678 - 1687. doi:10.1016/j.marpolbul.2012.05.040

19. Chen, C., He, X., Liu, Z., Sun, W., Dong, H., Chu, Y., 2020. Analysis of regional economic development based on land use and land cover change information derived from Landsat imagery. *Scientific Reports*. 10, 12721. doi:10.1038/s41598-020-69716-2
20. Chuvieco, E. 1998. Fundamentos de teledetección espacial. *Estudios Geográficos*, 59, 135 pp.
21. Chuvieco, E. 2010. Teledetección ambiental: La observación de la Tierra desde el espacio. Editorial Ariel Colección Ariel Ciencia Nueva. 592 pp.
22. Clasing, E., Brey, T., Stead, R., Navarro, J., Asencio, G., 1994. Population dynamics of *Venus antiqua* (Bivalvia: Veneracea) in the Bahía de Yaldad, Isla de Chiloé, Southern Chile. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 177, 171–186. doi:10.1016/0022-0981(94)90235-6
23. Coble, P. G., Del Castillo, C. E., Avril, B. 1998. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 45, 2195-2223. doi:10.1016/S0967-0645(98)00068-X
24. Coble, P. G., 2007. Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color. *Chemical Reviews*, 107, 402 - 418. doi:10.1021/cr050350
25. Conley, D. J., Likens, G. E., Buso, D. C., Saccone, L., Bailey, S. W., Johnson, C. E., 2008. Deforestation causes increased dissolved silicate losses in the Hubbard Brook Experimental Forest. *Global Change Biology*. 14, 2548 - 2554. doi:10.1111/j.1365-2486.2008.01667.
26. Corporación Nacional Forestal (CONAF), 2014. Monitoreo de cambios, corrección cartográfica y actualización del catastro de recursos Vegetacionales Nativos de la Región de Los Lagos. Informe final. Universidad Austral de Chile. Región de Los Lagos, Chile 54pp. Web site: <http://sit.conaf.cl>
27. Correa-Araneda, F., Basaguren, A., Roberto T. Abdala-Díaz, Mosele, T. A., Boyero, L., 2017. Resource- allocation tradeoffs in caddisflies facing multiple stressors. *Ecology and Evolution*. 7, 5103-5110. doi:10.1002/ece3.309
28. Dickson, A. G. Sabine, C. L., Christian, J. R. (Eds.), 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO2 Measurements, PICES. Special Publication 3. Sidney, British Columbia 191 pp.
29. Dickson, A. G., 1990. Standard potential of the reaction: $\text{AgCl(s)} + 1/2 \text{H}_2(\text{g}) = \text{Ag(s)} + \text{HCl(aq)}$, and the standard acidity constant of the ion HSO_4^- in synthetic seawater from 273.15 to 318.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 22, 113 - 127.
30. Dirección General de Agua (DGA). Chilean Ministry of Public Works. Hydro-meteorological information (www.dga.cl). (accessed 11 March 2020)
31. Doo, S. S., Kealoha, A., Andersson, A., Cohen, A. L., Hicks, T. L., Johnson, Z. I., Long, M. H., McElhany, P., Mollica, N., Shamberger, K. E. F., Silbiger, N. J., Takeshita, Y., Busch, D. S., 2020. The challenges of detecting and attributing ocean acidification impacts on marine ecosystems. *ICES Journal of Marine Science*. 77, 2411 - 2422. doi:10.1093/icesjms/fsaa094
32. Doo, S.S., Edmunds, P.J., Carpenter, R.C. 2019 Ocean acidification effects on in situ coral reef metabolism. *Scientific Reports*. 9, 12067. doi:10.1038/s41598-019-48407-7

33. Dürr, H. H., Meybeck, M., Dürr, S. H., 2005. Lithologic composition of the Earth's continental surfaces derived from a new digital map emphasizing riverine material transfer. *Global Biogeochemical Cycles*. 19, GB4S10. doi:10.1029/2005GB002515
34. Dürr, H. H., Meybeck, M., Hartmann, J., Laruelle, G. G., Roubeix, V., 2011. Global spatial distribution of natural riverine silica inputs to the coastal zone. *Biogeosciences*. 8, 597 - 620. doi:10.5194/bg-8-597-2011
35. FAO. 2020. The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action. Rome. doi:10.4060/ca9229en
36. Fasching, C., Behounek, B., Singer, G. A., Battin, T. J., 2014. Microbial degradation of terrigenous dissolved organic matter and potential consequences for carbon cycling in brown-water streams. *Scientific Reports*. 4, 4981. doi:10.1038/srep04981
37. Feely, R. A. , Alin, S. R. , Newton, J. , Sabine, C. L. , Warner, M. , Devol, A., Krembs, C., Maloy, C., 2010. The combined effects of ocean acidification, mixing, and respiration on pH and carbonate saturation in an urbanized estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 88, 442 - 449. doi:10.1016/j.ecss.2010.05.004
38. Fellman, J., Hood, E., Spencer, R. G. M., 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review, *Limnology and Oceanography*. 55, 2452 - 2462. doi:10.4319/lo.2010.55.6.2452
39. Fierro, P., Bertrán, C., Tapia, J., Hauenstein, E., Cortés, P. F., Vergara, C., Cerna, C., Vargas-Chacoff, L., 2017. Effects of local land-use on riparian vegetation, water quality, and the functional organization of macroinvertebrate assemblages. *Science of the Total Environment*. 609, 724 - 734. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.197
40. Fierro, P.; Valdovinos, C.; Lara, C.; Saldías, G.S., 2021. Influence of Intensive Agriculture on Benthic Macroinvertebrate Assemblages and Water Quality in the Aconcagua River Basin (Central Chile). *Water*. 13, 492. doi:10.3390/w13040492
41. Fiorini, S., Middelburg, J. J., Gattuso, J-P., 2011. Effects of elevated CO2 partial pressure and temperature on the coccolithophore *Syracosphaera pulchra*. *Aquatic Microbial Ecology*. 64, 221-232. doi: 10.3354/ame01520
42. Foley, J. A., Defries, R., Asner, G. P., Barford, C., Bonan, G., Carpenter, S. R., Chapin, F. S., Coe, M. T., Daily, G. C., Gibbs, H. K., Helkowski, J. H., Holloway, T., Howard, E. A., Kucharik, C. J., Monfreda, C., Patz, J. A., Prentice, I. C., Ramankutty, N., Snyder, P. K., 2005. Global consequences of Land Use. *Science*. 309, 570 - 574. doi:10.1126/science.1111772
43. Fortner, S. K., Lyons, W.B., Carey, A. E., Shipitalo, M. J., Welch, S. A., Welch, K. A., 2012. Silicate weathering y CO2 consumo dentro de paisajes agrícolas, la cuenca del río Ohio-Tennessee, EE.UU. *Biogeociencias*. 9, 941 - 955. doi:10.5194/bg-9-941-2012
44. Gao, K., Beardall, J., Hader, D-P., Hall-Spencer, J. M., Gao, G., Hutchins, D. A., 2019. Effects of ocean acidification on marine photosynthetic organisms under the concurrent influences of warming, UV radiation, and deoxygenation. *Frontiers in Marine Science*. 6, 322. doi:10.3389/fmars.2019.00322
45. García R. D., Messetta M. L., Feijó C., García P. E., 2019. Assessment of variations in dissolved organic matter in contrasting streams in the Pampas and Patagonian regions (Argentina). *Marine and Freshwater Research*. 70, 698 - 707. doi:10.1071/MF18156

46. García, P.E., García, R.D., Soto Cárdenas, C., Gereá, M., Reissig, M., Pérez, G.L., De Stefano, L.G., Gianello, D., Queimaliños, C., Diéguez, M.C., 2020. Fluorescence components of natural dissolved organic matter (DOM) from aquatic systems of an Andean Patagonian catchment: Applying different data restriction criteria for PARAFAC modelling. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 229, 1386 - 1425. doi:10.1016/j.saa.2019.117957
47. García, R. D., Diéguez, M. del C., Gereá, M., García, P. E., Reissig, M., 2018. Characterisation and reactivity continuum of dissolved organic matter in forested headwater catchments of Andean Patagonia. *Freshwater Biology*. 63, 1049–1062. doi:10.1111/fwb.13114
48. Gardi, C., Angelini, M., Barceló, S., Comerma, J., Cruz, G. C., Encina, R. A., Jones, A., Krasilnikov, P., Mendonça, S. B. M. L., Montanarella, L., Muñiz, U. O., Schad, P., Vara-Rodríguez, M.I., Vargas, R. (Eds.), 2014. Atlas de suelos de América Latina y el Caribe, Comisión Europea - Oficina de Publicaciones de la Unión Europea, Luxembourg, 176 pp.
49. Garreaud, R. D., 2018. Record-breaking climate anomalies lead to severe drought and environmental disruption in western Patagonia in 2016. *Climate Research*. 74, 217 - 229. doi:10.3354/cr01505
50. Gobierno de Chile, Servicio Nacional de Geología y Minería, Subdirección Nacional de Geología (SERNAGEOMIN), 2003. Mapa Geológico de Chile. Digital Geological Publication. www.ipgp.fr/~dechabal/Geol-millon.pdf
51. González, H.E., Nimptsch, J., Giesecke, R., Silva, N., 2019. Organic matter distribution, composition and its possible fate in the Chilean North-Patagonian estuarine system. *Science of the Total Environment*. 657, 1419 - 1431. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.11.445
52. Goyet, C., Snover, A. K., 1993. High-accuracy measurements of total dissolved inorganic carbon in the ocean: comparison of alternate detection methods. *Marine Chemistry*. 44, 235 - 242. doi:10.1016/0304-4203(93)90205-3
53. Graeber, D., Boëchat, I. G., Encina-Montoya, F., Esse, C., Gelbrecht, J., Goyenola, G., Gücker, B., Heinz, M., Kronvang, B., Meerhoff, M., Nimptsch, J., Pusch, M. T., Silva, R. C., von Schiller, D., Zwirnmann, E., 2015. Global effects of agriculture on fluvial dissolved organic matter. *Scientific reports*. 5, 16328. doi:10.1038/srep16328
54. Gran, G., 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations, Part II, *Analyst*. 77, 661-671. doi:10.1039/AN9527700661
55. Guo, W., Yang, L., Xiangxiang, Y., Zhai, W., Hong, H., 2012. Photo-production of dissolved inorganic carbon from dissolved organic matter in contrasting coastal waters in the southwestern Taiwan Strait, China. *Journal of Environmental Sciences* 24, 1181 – 1188. doi: 10.1016/s1001-0742(11)60921-2.
56. Guo, J., Wang, F., Vogt, R. D., Zhang, Y., Liu, C.-Q., 2015. Anthropogenically enhanced chemical weathering and carbon evasion in the Yangtze Basin. *Scientific Reports*. 5, 11941. doi: 10.1038/srep11941
57. Gurumurthy, G. P., Balakrishna, K., Riotte, J., Braun, J.-J., Audry, S., Shankar, H. N. U., Manjunatha, B. R., 2012. Controls on intense silicate weathering in a tropical river, southwestern India. *Chemical Geology*. 300-301, 61 - 69. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.01.016

58. Hao, S., Zhu, F., Cui, Y., 2021. Land use and land cover change detection and spatial distribution on the Tibetan Plateau. *Scientific reports*. 11, 7531. doi:10.1038/s41598-021-87215-w
59. Haregeweyn, N., Tesfaye, S., Tsunekawa, A., Tsubo, M., Meshesha, D. T., Adgo, E., Elias, A., 2015. Dynamics of land use and land cover and its effects on hydrologic responses: case study of the Gilgel Tekeze catchment in the highlands of Northern Ethiopia. *Environmental monitoring and assessment*. 187, 4090. doi:10.1007/s10661-014-4090-1
60. Holm-Hansen, O., Riemann, B., 1978. Chlorophyll a determination: improvements in methodology, - *Oikos* 30, 438 - 447. doi:10.2307/3543338
61. Hooper, D. U., Adair, E. Carol, Cardinale, Bradley J.; Byrnes, Jarrett E. K.; Hungate, Bruce A.; Matulich, Kristin L.; Gonzalez, Andrew; Duffy, J. Emmett; Gamfeldt, Lars. O'Connor, Mary I., 2012. A global synthesis reveals biodiversity loss as a major driver of ecosystem change. *Nature*. 486, 105 - 108. doi:10.1038/nature11118
62. Hu, B., Wang, P., Qian, J., Wang, C., Zhang, N., Cui, X., 2017. Characteristics, sources, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in large and shallow Hongze Lake, China. *Journal of Great Lakes Research*, 43, 1165 - 1172. doi:10.1016/j.jglr.2017.09.004
63. Humborg, C., Mörth, C. M., Sundbom, M., Borg, H., Blenckner, T., Giesler, R., Ittekkot, V., 2010. CO₂ supersaturation along the aquatic conduit in Swedish watersheds as constrained by terrestrial respiration, aquatic respiration and weathering. *Global Change Biology*, 16, 1966-1978. doi:10.1111/j.1365-2486.2009.02092.x
64. Hunt, C., Salisbury, J., Vandemark, D., McGillis, W., 2011. Contrasting carbon dioxide inputs and exchange in three adjacent New England estuaries, *Estuaries and Coasts: J ERF*. 34, 68 - 77. doi:10.1007/s12237-010-9299-9
65. Ilnicki, P., 2014. Emissions of nitrogen and phosphorus into rivers from agricultural land – selected controversial issues. *Journal of Water and Land Development*. 23, 31 - 39. doi:10.1515/jwld-2014-0027
66. Iriarte, J. L., González, H. E., Liu, K. K., Rivas, C., Valenzuela, C., 2007. Spatial and temporal variability of chlorophyll and primary productivity in surface waters of southern Chile (41.5–43° S). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 74, 471–480. doi:10.1016/j.ecss.2007.05.015
67. Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS), 1994. Protocols. Chapter 14. Measurement of Chlorophyll a and Phaeopigments by Fluorometric Analysis. 119 - 122 pp. http://usjgofs.whoi.edu/JGOFS_19.pdf
68. Jørgensen, L., Stedmon, C. A., Kragh, T., Markager, S., Middelboe, M., Søndergaard, M., 2011. Global trends in the fluorescence characteristics and distribution of marine dissolved organic matter. *Marine Chemistry*. 126, 139–148. doi:10.1016/j.marchem.2011.05.002
69. Kutser, T., Pierson, D. C., Kallio, K. Y., Reinart, A., Sobek, S., 2005. Mapping lake CDOM by satellite remote sensing. *Remote Sensing of Environment*. 94, 535 - 540. doi:10.1016/j.rse.2004.11.009
70. Lagos, L., Uriarte, I., Yany, G., 2012. Assessment of the reproductive potential of the mussel (*Mytilus chilensis*) from two natural populations subjected to different conditioning temperatures. *Latin American Journal of Aquatic Research*. 40, 389 - 397. doi:10.3856/vol40-issue2-fulltext-13

71. Lambert, T., Bouillon, S., Darchambeau, F., Morana, C., Roland, F. A. E., Descy, J.-P., Borges, A. V., 2017. Effects of human land use on the terrestrial and aquatic sources of fluvial organic matter in a temperate river basin (The Meuse River, Belgium). *Biogeochemistry*. 136, 191–211. doi:10.1007/s10533-017-0387-9
72. Lambert, T., Teodoru, C. R., Nyoni, F. C., Bouillon, S., Darchambeau, F., Massicotte, P., Borges, A. V., (2016), Along-stream transport and transformation of dissolved organic matter in a large tropical river. *Biogeosciences*. 13, 2727 - 2741. doi:10.5194/bg-13-2727-2016
73. Lapierre, J. F., Guillemette, F., Berggren, M., Del Giorgio, P. A., 2013. Increases in terrestrially derived carbon stimulate organic carbon processing and CO₂ emissions in boreal aquatic ecosystems. *Nature Communications*. 4, 2972. doi:10.1038/ncomms3972
74. Lara, C., Saldías, G. S., Paredes, A. L., Cazelles, B., Broitman, B. R., 2018. Temporal variability of MODIS phenological indices in the temperate rainforest of Northern Patagonia. *Remote Sensing*. 10, 956. doi:10.3390/rs10060956
75. Lawaetz, A., Stedmon, C., 2009. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water. *Applied Spectroscopy*. 63, 936 - 940. doi:10.1366/000370209788964548
76. Lee, S., Fuhrman, J. A., 1987. Relationships between Biovolume and Biomass of Naturally Derived Marine Bacterioplankton. *Applied and environmental microbiology*. 53, 1298 - 1303. doi: 10.1128/aem.53.6.1298-1303.1987
77. Loginova, A. N., Thomsen, S., Engel, A., 2016. Chromophoric and fluorescent dissolved organic matter in and above the oxygen minimum zone off Peru. *Journal of Geophysical Research: Oceans Research*. 121, 7973 - 7990. doi:10.1002/2016JC011906
78. López E., Bocco, G., Mendoza, M., Duhau, E., 2001. Predicting land-cover and land-use change in the urban fringe - A case in Morelia city, México, *Landscape and Urban Planning*. 55, 271-285. doi:10.1016/S0169-2046(01)00160-8
79. Lueker T. J., Dickson A. G., Keeling C. D., 2000. Ocean pCO₂ calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K₁ and K₂: validation based on laboratory measurements of CO₂ in gas and seawater at equilibrium. *Marine Chemistry*. 70, 105 - 119. doi:10.1016/S0304-4203(00)00022-0
80. Martínez-Pérez, A. M, Catalá, T. S., Nieto-Cid, M., Otero, J., Álvarez, M., Emelianov, M., Reche, I. Álvarez-Salgado, X. A., Arístegui, J., 2019. Dissolved organic matter (DOM) in the open Mediterranean Sea. II: Basin-wide distribution and drivers of fluorescent DOM. *Progress in Oceanography*. 170, 93 -106. doi:10.1016/j.pocean.2018.10.019.
81. Massicotte, P., Asmala, E., Stedmon, C., Markager, S., 2017. Global distribution of dissolved organic matter along the aquatic continuum: Across rivers, lakes and oceans. *Science of the Total Environment*. 609, 180–191. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.07.076
82. Mccallister, S., Bauer, J., Ducklow, H., Canuel, E., 2006. Sources of estuarine dissolved and particulate organic matter: A multi-tracer approach, *Organic Geochemistry*. 37, 454-468. doi:10.1016/j.orggeochem.2005.12.005
83. McDonald, C. P., Stets, E. G., Striegl, R. G., and Butman, D. 2013. Inorganic carbon loading as a primary driver of dissolved carbon dioxide concentrations in the lakes and reservoirs of the contiguous United States. *Global Biogeochem. Cycles*. 27, 285– 295. doi:10.1002/gbc.20032

84. McKnight, M. D., Boyer, W. E., Westerhoff, K. P., Doran, T. P., Kulbe, T., Andersen, T. D., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*. 46, 38 - 48. doi:10.4319/lo.2001.46.1.0038
85. Meybeck, M., Vörösmarty, C., 2000. Global transfer of carbon by rivers. *IGBP NEWS LETTER*. 37. https://www.academia.edu/18066856/Global_transfer_of_carbon_by_rivers
86. Millero, F. J., 1979. The thermodynamics of the carbonate system in seawater. *Geochemica et Cosmochemica Acta*. 43, 1651-1661. doi:10.1016/0016-7037(79)90184-4
87. Murphy, K. R., Butler, K. D., Spencer, R. G. M., Stedmon, C. A., Boehme, J. R., Aiken, G. R., 2010. Measurement of Dissolved Organic Matter Fluorescence in Aquatic Environments: An Interlaboratory Comparison. *Environmental Science and Technology*. 44, 9405 - 9412. doi:10.1021/es102362t
88. Nather-Khan, I., Firuza, M., 2010. Spatial and Temporal Variations of Silica in a Disturbed Tropical River Basin. *Sains Malaysiana*. 39, 189-198 pp.
89. Navarro, J. M., Torres, R., Acuña, K., Duarte, C., Manríquez, P. H., Lardies, M., Lagos, N. A., Vargas, C., Aguilera, V., 2013. Impact of medium-term exposure to elevated pCO₂ levels on the physiological energetics of the mussel *Mytilus chilensis*. *Chemosphere*. 90, 1242 - 1248. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.09.063
90. Navarro, J., Duarte, C., Manríquez, P., Lardies, M., Torres, R., Acuña, K., Vargas, C., Lagos, N., 2016. Ocean warming and elevated carbon dioxide: Multiple stressor impacts on juvenile mussels from southern Chile. *ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil*. 73, 764 - 771. doi:10.1093/icesjms/fsv249
91. Nelson, N. B., Siegel, D. A., 2013. The Global Distribution and Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter. *Annual Review of Marine Science*. 5, 447-476. doi:10.1146/annurev-marine-120710-100751
92. Nimptsch, J., Woelfl, S., Kronvang, B., Giesecke, R., González, H. E., Caputo, Jörg Gelbrecht, L., Von Tuempling, W., Graeber, D., 2014. Does filter type and pore size influence spectroscopic analysis of freshwater chromophoric DOM composition?, *Limnologia*. 48, 57 - 64. doi:10.1016/j.limno.2014.06.003
93. Nimptsch, J., Woelfl, S., Osorio, S., Valenzuela, J., Ebersbach, P., Von Tuempling, W., Palma, R., Encina, F., Figueroa, D., Kamjunke, N., Graeber, D., 2015. Tracing dissolved organic matter (DOM) from land-based aquaculture systems in North Patagonian streams, *Science of The Total Environment*. 537, 129 -138. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.160
94. Odepa. 2009. La situación regional de los fertilizantes: Argentina, Brasil, Bolivia, Chile, Paraguay; Uruguay. Eds., Miguel Conde Prat, STA-CAS, IICA-CHILE. Santiago de Chile. Informe, 78pp. <https://www.odepa.gob.cl/>
95. Osburn, C. L., Mikan, M. P., Etheridge, J. R., Burchell, M. R., Birgand, F., 2015. Seasonal variation in the quality of dissolved and particulate organic matter exchanged between a salt marsh and its adjacent estuary. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 120, 1430 - 1449. doi:10.1002/2014JG002897
96. Osburn, C.L., Boyd, T.J., Montgomery, M. T., Bianchi, T. S, Coffin, R. B., Paerl H. W., 2016. Optical Proxies for Terrestrial Dissolved Organic Matter in Estuaries and Coastal Waters. *Front. Mar. Sci*. 2, 127. doi:10.3389/fmars.2015.00127

97. Oyarzun, C., Aracena, C., Rutherford, P., Godoy, R., Deschrijver, A., 2007. Effects of land use conversion from native forests to exotic plantations on nitrogen and phosphorus retention in catchments of southern Chile. *Water Air and Soil Pollution*. 179, 341 - 350. doi:10.1007/s11270-006-9237-4
98. Pérez, C. A., DeGrandpre, M. D., Lagos, N. A., Saldías, G. S., Cascales, E-K., Vargas, C. A., 2015. Influence of climate and land use in carbon biogeochemistry in lower reaches of rivers in central southern Chile: Implications for the carbonate system in river-influenced rocky shore environments. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 120, 673 - 692. doi:10.1002/2014JG002699
99. Petrone, K. C., Fellman, J. B., Hood, E., Donn, M. J., Grierson, P. F., 2011. The origin and function of dissolved organic matter in agro-urban coastal streams. *J. Geophys. Res.* 116, G01028. doi:10.1029/2010JG001537
100. Pielke, R. A., 2005. Land Use and Climate Change. *Science*. 310, 1625 - 1626. doi:10.1126/science.1120529
101. Pierrot, D. Lewis, E., Wallace, D. W. R., 2006. MS Excel Program Developed for CO2 System Calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. doi:10.3334/CDIAC/otg.CO2SYS_XLS_CDIAC105a
102. Pinilla, M. E., 2012. Convenio asesoría integral para la toma de Decisiones en pesca y Acuicultura. Determinación de las condiciones oceanográficas en las áreas Seno de Reloncaví y mar interior de Chiloé. Informe final. Instituto de Fomento Pesquero (IFOP). 147pp.
103. Porter, K.G., Feig, Y.S., 1980. The Use of DAPI for Identifying and Counting Aquatic Microfloral. *Limnology and Oceanography*. 25, 943 - 948. doi:10.4319/lo.1980.25.5.0943
104. Ramajo, L., Osorio, S.J., Lagos, N.A., Broitman, B.R., Navarro, J.M., Vargas, C.A., Manríquez, P.H., Lardies, M.A., 2021. Estuarine conditions more than pH modulate the physiological flexibility of mussel *Perumytilus purpuratus* population. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 249, 107098. doi:10.1016/j.ecss.2020.107098
105. Raymond, P., Oh, N. H., Turner, R., Broussard, W., 2008. Anthropogenically enhanced fluxes of water and carbon from the Mississippi River. *Nature*. 451, 449 - 452. doi:10.1038/nature06505
106. Razali, A., Syed Ismail, S. N., Awang, S., Praveena, S. M., Zainal Abidin, E., 2018. Land use change in highland area and its impact on river water quality: a review of case studies in Malaysia. *Ecological Processes*. 7, 19. doi:10.1186/s13717-018-0126-8
107. Regnier, P., Friedlingstein, P., Ciais, P., Mackenzie, F., Gruber, N., Janssens, I., Laruelle, G., Lauerwald, R., Luyssaert, S., Andersson, A., Arndt, S., Arnosti, C., Borges, A., Dale, A., Gallego-Sala, A., Godderis, Y., Goossens, N., Hartmann, J., Heinze, C., Thullner, M., 2013. Anthropogenic perturbation of the carbon fluxes from land to ocean. *Nature Geoscience*, 6, 597-607. doi:10.1038/ngeo1830
108. Riebesell U., Fabry V. J., Hansson L. & Gattuso J.-P. (Eds.), 2010. Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting. Luxembourg: Publications Office of the European Union. 260 pp.

109. Roiha, T., Peura, S., Cusson, M., 2016. Allochthonous carbon is a major regulator to bacterial growth and community composition in subarctic freshwaters. *Scientific Reports*. 6, 34456. doi:10.1038/srep34456
110. Saavedra, L. M., Saldías, G. S., Broitman, B. R., Vargas, C. A., 2020. Carbonate chemistry dynamics in shellfish farming areas along the Chilean coast: natural ranges and biological implications. *ICES Journal of Marine Science*. 78, 323 - 339. doi:10.1093/icesjms/fsaa127
111. Saavedra, L.M., Parra, D., San Martín, V., Lagos, N.A., Vargas, C.A., 2018. Local habitat influences on feeding and metabolic performance upon high pCO₂ levels of the intertidal mussels *Perumytilius purpuratus*. *Estuaries and Coasts*. 41, 1118 - 1129. doi:10.1007/s12237-017-0333-z
112. Salas, C., Donoso, P.J., Vargas, R., Arriagada, C.A., Pedraza, R., Soto, D.P., 2016. The Forest Sector in Chile: An Overview and Current Challenges. *Journal of Forestry*. 114, 562 - 571. doi:10.5849/jof.14-062
113. Saldías, G., Sobarzo, M., Quinones, R., 2019. Freshwater structure and its seasonal variability off western Patagonia, *Progress in Oceanography*. 174, 143-153. doi:10.1016/j.pocean.2018.10.014
114. Salisbury, J., Green, M., Hunt, C., Campbell, J., 2008. Coastal Acidification by Rivers: A Threat to Shellfish?. *Eos Transactions American Geophysical Union*, 89, 513– 513. doi:10.1029/2008EO500001
115. San Martín, V., Gelcich, S., Vásquez-Lavin, F., Ponce, R.D., Hernández, J.I., Lagos, N.A., Birchenough, S.N.R., Vargas, C.A., 2019. Linking social preferences and ocean acidification impacts in mussel aquaculture. *Nature Scientific Reports*. 9, 4719. doi:10.1038/s41598-019-41104-5
116. Sánchez-Pérez E.D., Pujo-Pay M., Ortega-Retuerta E., Conan P., Marrasé C., 2020. Mismatched dynamics of dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter in the coastal NW Mediterranean Sea. *Science of the Total Environment*. 746, 141190. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.141190
117. Savage, C., Leavitt, P. R., Elmgren, R., 2010. Effects of land use, urbanization, and climate variability on coastal eutrophication in the Baltic Sea. *Limnology and Oceanography*. 55, 1033–1046. doi:10.4319/lo.2010.55.3.1033
118. Schönberg, C. H. L., Fang, J. K. H., Carreiro-Silva, M., Tribollet, A., Wisshak, M., 2017. Bioerosion: the other ocean acidification problem. *ICES Journal of Marine Science*. 74, 895–925. doi:10.1093/icesjms/fsw254
119. Schulz, K., Ramos, J., Zeebe, R., Riebesell, U., 2009. CO₂ perturbation experiments: Similarities and differences between dissolved inorganic carbon and total alkalinity manipulations. *Biogeosciences*. 6, 2145-2153. doi:10.5194/bg-6-2145-2009.
120. Seitzinger, S. P., Harrison, J. A., Dumont, E., Beusen, A. H. W., Bouwman, A. F., 2005. Sources and delivery of carbon, nitrogen, and phosphorus to the coastal zone: An overview of Global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) models and their application. *Global Biogeochemical Cycles*. 19. doi:10.1029/2005GB002606
121. SERNAPESCA, Servicio Nacional de Pesca y Acuicultura. Anuario Estadístico de Pesca, 2018. Ministerio de Economía, Fomento y Turismo, Chile. Web site: <http://www.sernapesca.cl/>

122. Shao, T., Wang, T., 2020. Effects of land use on the characteristics and composition of fluvial chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the Yiluo River watershed, China. *Ecological Indicators*. 114, 106332. doi:10.1016/j.ecolind.2020.106332
123. Sickman, J. O., DiGiorgio, C. L., Lee Davisson, M., Lucero, D. M., Bergamaschi, B., 2010. Identifying sources of dissolved organic carbon in agriculturally dominated rivers using radiocarbon age dating: Sacramento–San Joaquin River Basin, California. *Biogeochemistry*. 99, 79–96. doi:10.1007/s10533-009-9391-z
124. Silva, N., Vargas, C. A., 2014. Hypoxia in Chilean Patagonian Fjords. *Progress in Oceanography*. 129, 62 - 74. doi:10.1016/j.pocean.2014.05.016
125. Silva, N., 2008. Dissolved oxygen, pH, and nutrients in the austral Chilean channels and fjords. In: Silva, N., Palma, S. (Eds.), *Progress in the Oceanographic Knowledge of Chilean Inner Waters, from Puerto Montt to Cape Horn*. Comité Oceanográfico Nacional - Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, 37 - 43 pp.
126. Silva, N., Vargas, C. A., Prego, R., 2011. Land–ocean distribution of allochthonous organic matter in surface sediments of the Chiloé and Aysén interior seas (Chilean Northern Patagonia). *Continental Shelf Research*. 31, 330 - 339. doi:10.1016/j.csr.2010.09.009
127. Spalding, C., Finnegan, S., Fischer, W. W., 2017. Energetic costs of calcification under ocean acidification. *Global Biogeochemical Cycles*. 31, 866 - 877. doi:10.1002/2016GB005597
128. Stallard, R. F., 1998. Terrestrial sedimentation and the carbon cycle: Coupling weathering and erosion to carbon burial. *Global Biogeochemical Cycles*. 12, 231 - 257. doi:10.1029/98GB00741
129. Stedmon, C. A., Markager, S., 2005. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnology and Oceanography*. 50, 686–697. doi:10.4319/lo.2005.50.2.0686
130. Stedmon, C. A., Markager, S., Søndergaard, M., Vang, T., Laubel, A., Borch, N. H., Windelin, A., 2006. Dissolved organic matter (DOM) export to a temperate estuary: seasonal variations and implications of land use. *Estuaries and Coasts*. 29, 388 - 400. doi:10.1007/BF02784988
131. Stedmon, C. A., Thomas, D. N., Granskog, M., Kaartokallio, H., Papadimitriou, S., Kuosa, H., 2007. Characteristics of Dissolved Organic Matter in Baltic Coastal Sea Ice: Allochthonous or Autochthonous Origins?. *Environmental Science and Technology*. 41, 7273–7279. doi:10.1021/es071210f
132. Stedmon, C.A., Bro, R., 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnol. Oceanogr. Methods* 6, 572–579. doi:10.4319/lom.2008.6.572.
133. Struyf, E., Smis, A., Van Damme, S., Garnier, J., Govers, G., Van Wesemael, B., Conley, D. L., Batelaan, O., Frot, E., Clymans, W., Vandevenne, F., Lancelot, C., Goos, P., Meire, P., 2010. Historical land use change has lowered terrestrial silica mobilization. *Nature Communications*. 1, 129. doi:10.1038/ncomms1128
134. Subiabre, A., Rojas, C., 1994. *Geografía Física de la Región de Los Lagos*. Ediciones Universidad Austral de Chile. Dirección de Investigación y Desarrollo, Publicación N°4. Valdivia, pp.118

135. Suchet, A. P., Probst, J.-L., Ludwig, W., 2003. Worldwide distribution of continental rock lithology: implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*. 17, 1038. doi:10.1029/2002GB001891
136. Tanaka, K., Takesue, N., Nishioka, J. Kondo, Y., Ooki, A., Kuma, K., Hirawake, T., Yamashita, Y., 2016. The conservative behavior of dissolved organic carbon in surface waters of the southern Chukchi Sea, Arctic Ocean, during early summer. *Scientific Reports*. 6, 34123. doi:10.1038/srep34123
137. Thomsen, J., Casties, I., Pansch, C., Körtzinger, A., Melzner, F., 2013. Food availability outweighs ocean acidification effects in juvenile *Mytilus edulis*: laboratory and field experiments. *Global Change Biology*. 19, 1017-1027. doi:10.1111/gcb.12109
138. Tipper, E. T., Bickle, M. J., Galy, A., West, A. J., Pomiès, C., Chapman, H. J., 2006. The short term climatic sensitivity of carbonate and silicate weathering fluxes: Insight from seasonal variations in river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 70, 2737 - 2754. doi:10.1016/j.gca.2006.03.005
139. Tsering, T., Abdel Wahed, M. S. M., Iftekhar, S., Sillanpää, M., 2019. Major ion chemistry of the Teesta River in Sikkim Himalaya, India: Chemical weathering and assessment of water quality. *Journal of Hydrology: Regional Studies*. 24, 100612. doi:10.1016/J.EJRH.2019.100612
140. USGS Earth Explorer. Data set images of Landsat 8 Collection Level-1 (<https://earthexplorer.usgs.gov/>). (accessed 15 January 2020)
141. Van Colen, C., Ong, E. Z., Briffa, M., Wetthey, D. S., Abatih, E., Moens, T., Woodin, S. A., 2020. Clam feeding plasticity reduces herbivore vulnerability to ocean warming and acidification. *Nature Climate Change*. 10, 162 - 166. doi:10.1038/s41558-019-0679-2
142. Vargas, C. A., Arriagada, L., Sobarzo, M., Contreras, P., Saldías, G., 2013. Bacterial production along a river-to-ocean continuum in central Chile: Implications for organic matter cycling. *Aquatic Microbial Ecology*. 68, 195 - 213. doi:10.3354/ame01608
143. Vargas, C. A., Contreras, P. Y., Pérez, C. A., Sobarzo, M., Saldías, G. S., Salisbury, J., 2016. Influences of riverine and upwelling waters on the coastal carbonate system off Central Chile and their ocean acidification implications. *J. Geophys. Res. Biogeosci.* 121, 1468 - 1483. doi:10.1002/2015JG003213
144. Vargas, C. A., Cuevas, L. A., Silva, N., González, H. E., De Pol-Holz, R., Narváez, D. A., 2018. Influence of Glacier Melting and River Discharges on the Nutrient Distribution and DIC Recycling in the Southern Chilean Patagonia. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*. 123, 256–270. <https://doi.org/10.1002/2017JG003907>
145. Vargas, C., Lagos, N., Lardies, M. Lardies, M. A Duarte, C., Manríquez, P. H., Aguilera, V. M., Broitman, B., Widdicombe, S., Dupont, S., 2017. Species-specific responses to ocean acidification should account for local adaptation and adaptive plasticity. *Nature Ecology and Evolution*. 1, 0084. doi:10.1038/s41559-017-0084
146. Ventura, A., Schulz, S., Dupont, S., 2016. Maintained larval growth in mussel larvae exposed to acidified under-saturated seawater. *Scientific Reports*. 6, 23728. doi:10.1038/srep23728

147. Villalobos, L., Parra, O., Grandjean, M., Jaque, E., Woelfl, S., Campos, H., 2003. A study of the river basins and limnology of five humic lakes on Chiloé Island. *Revista Chilena de Historia Natural*. 76, 563 - 590. doi:10.4067/S0716-078X2003000400003
148. Weston, N. B., Hollibaugh, J. T., Joye, S. B., 2009. Population growth away from the coastal zone: Thirty years of land use change and nutrient export in the Altamaha River, GA. *Science of the Total Environment*. 407, 3347 - 3356. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.12.066
149. Widdows, J., 1985. Physiological procedures. In: Bayne, B.L. (Ed.), *The Effect of Stress and Pollution on Marine Animals*. Praeger, New York, 161 - 178 pp.
150. Wilkinson, G.M., Carpenter, S.R., Cole, J.J., Pace, M.L., Yang, C., 2013. Terrestrial support of pelagic consumers: patterns and variability revealed by a multilake study. *Freshwater Biology*. 58, 2037-2049. doi:10.1111/fwb.12189
151. Williams, C. J., Yamashita, Y., Wilson, H. F., Jaffé, R., Xenopoulos, M. A., 2010. Unraveling the role of land use and microbial activity in shaping dissolved organic matter characteristics in stream ecosystems. *Limnology and Oceanography*. 55, 1159–1171. doi:10.4319/lo.2010.55.3.1159
152. Wilson, H. F., Xenopoulos, M. A., 2009. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter. *Nature Geoscience*. 2, 37 - 41. doi:10.1038/ngeo391
153. Wünsch, U. J., Murphy, K., 2021. A simple method to isolate fluorescence spectra from small dissolved organic matter datasets. *Water Research*. 190, 116730. doi:10.1016/j.watres.2020.116730
154. Yang, Y., Dai, M., Cao, Z., Huang, Z., 2011. Calcification Rates of *Emiliania Huxleyi* in different pH Waters: A Comparison of Methods. *Advances in Geosciences*. 24, 43-53. doi:10.1142/9789814355353_0003
155. Yévenes M., Núñez-Acuña G., Gallardo-Escárate C., Gajardo G., 2021. Adaptive Differences in Gene Expression in Farm-Impacted Seedbeds of the Native Blue Mussel *Mytilus chilensis*. *Frontiers in Genetics*. 12, 666539. doi:10.3389/fgene.2021.666539
156. Yin, H., Khamzina, A., Pflugmacher, D., Martius, C., 2017. Forest cover mapping in post-Soviet Central Asia using multi-resolution remote sensing imagery. *Scientific Reports*. 7, 1375. doi:10.1038/s41598-017-01582-x
157. Zhang, S., Lu, X. X., Sun, H., Han, J., Higgitt, D. L., 2009. Major ion chemistry and dissolved inorganic carbon cycling in a human-disturbed mountainous river (the Luodingjiang River) of the Zhujiang (Pearl River), China. *Science of the Total Environment*. 407, 2796 - 2807. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.12.036
158. Zhao, J., Cao, W., Xu, Z., Ai, B., Yang, Y., Jin, G., Wang, G., Zhou, W., Chen, Y., Chen, H., Sun, Z., 2018. Estimating CDOM concentration in highly turbid estuarine coastal waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans*. 123, 5856 - 5873. doi:10.1029/2018JC013756

CAPITULO 4. VARIABILIDAD TEMPORAL DE LA MATERIA ORGÁNICA DISUELTA COLOREADA, OBTENIDA POR SATÉLITE, EN DOS ZONAS COSTERAS INFLUENCIADAS POR USOS CONTRASTANTES DE SUELO EN EL NORTE DE LA PATAGONIA.

En el presente capítulo se muestran los resultados del segundo artículo científico enviado.

Autores: Elizabeth D. Curra-Sánchez, Aline De M. Valerio, Carlos Lara, Wirmer García-Tuñón, Bernardo R. Broitman, Gonzalo S. Saldías, Jorge Nimptsch And Cristian A. Vargas

Resumen

La materia orgánica disuelta coloreada (CDOM) es crucial en los ciclos biogeoquímicos globales en los ambientes acuáticos, sin embargo, las estimaciones de detección remota de CDOM (CDOM_{est}) en aguas estuarinas y costeras siguen siendo un desafío debido a las complejas condiciones ópticas. Estudiamos dos cuencas hidrográficas en el norte de la Patagonia con un clima similar y patrones de uso del suelo contrastantes y muestreamos la CDOM de sus áreas estuarinas y costeras. Usando nueve algoritmos de la literatura estimamos la CDOM para 2019 usando imágenes satelitales y la comparamos con la CDOM *in situ* para la primavera y el verano austral del mismo año. Los algoritmos existentes para CDOM_{est} probados para otras regiones costeras reprodujeron con éxito nuestras observaciones de campo y el algoritmo con los mejores resultados se aplicó a las imágenes Landsat 7 y 8 para examinar los patrones temporales de variación de CDOM_{est} desde 2001-2011 y 2013-2020 en ambas zonas costeras. Nuestros resultados mostraron una tendencia creciente de CDOM_{est} en ambas zonas que

examinamos en relación con los patrones temporales de la variabilidad ambiental (por ejemplo, Chla por satélite, iPAR) y el cambio de uso de la tierra. Las diferentes tendencias en los patrones de uso del suelo entre las cuencas mostraron una correlación significativa con CDOM_{est} en ambas zonas, con contrastes similares en las asociaciones con la variabilidad ambiental. Nuestra novedosa aplicación y resultados sirven de base para futuros estudios de la dinámica de la CDOM en los ecosistemas costeros, al mostrar el potencial del uso de CDOM_{est} para parametrizar modelos de ciclo biogeoquímico y aplicaciones a la gestión de la zona costera.

4.1 Satellite-Derived Temporal Variability of Colored Dissolved Organic Matter in Two Coastal Zones Influenced by Contrasting Land-Use in Northern Patagonia

Abstract:

Colored dissolved organic matter (CDOM) is crucial in global biogeochemical cycles in aquatic environments, yet remote sensing estimates of CDOM (CDOM_{est}) in estuarine and coastal waters remain challenging due to complex optical conditions. We studied two watersheds in northern Patagonia with similar climate and contrasting land use patterns and sampled CDOM from their estuarine and coastal areas. Using nine algorithms from the literature we estimated CDOM for 2019 using satellite imagery and compared it with *in situ* CDOM for the austral Spring and Summer at the same year. Existing algorithms for CDOM_{est} tested for other coastal regions successfully reproduced our field observations and algorithm with the best results was applied Landsat 7 and 8 imageries to examine temporal patterns of

variation of CDOM_{est} from 2001-2011 and 2013-2020 in both coastal zones. Our results showed an increasing trend of CDOM_{est} in both areas which we examined in relation to temporal patterns of environmental variability (e.g. satellite Chla, iPAR) and land-use change. The different trends in land-use patterns between watershed showed a significant correlation with CDOM_{est} in both zones, with similar contrasts in associations with environmental variability. Our novel application and findings serve as a foundation for future studies of CDOM dynamics in coastal ecosystems, by showing the potential for the use of CDOM_{est} to parameterize biogeochemical cycling models and applications to the management of the coastal zone.

Keywords

CDOM estimation, interannual variability, northern patagonia, satellite mapping, Landsat

Highlights

- Inter-annual time series of the CDOM in two small watersheds of northern Patagonia
- Environmental forcing influencing CDOM variations over the last 18 years
- CDOM estimative using algorithm from the literature was suitable for our study area
- Landsat images were used to obtain time series of CDOM_{est} and land use change in northern Patagonia
- Land use and land use change had a higher influence on the availability of CDOM.

4.2 Introduction

Colored dissolved organic matter (CDOM), also known as gelbstoff or yellow substance, is the fraction of marine dissolved organic matter that absorbs radiation

from ultraviolet to near-infrared wavelengths (Bricaud et al., 1981; X. Zhu et al., 2020). CDOM is ubiquitous in aquatic ecosystems and constitutes a complex mixture of substances, mainly protein-like substances, humic-like, and fulvic-like acids (Coble, 2007; Fellman et al., 2010; Zhang et al., 2021). To date, most of the literature emphasizes that the generation, transport, and transformation processes of CDOM influence biogeochemical cycles (e.g., carbon, nitrogen, and phosphorus) in water bodies and it is considered in relevant photochemically-mediated processes in the water column (Hu et al., 2017; Kowalczyk et al., 2003; Rochelle-Newall & Fisher, 2002; Swan et al., 2013; Zhang et al., 2009).

CDOM has been studied extensively using *in situ* measurements and spectrophotometric techniques (e.g., spectrofluorometer and absorbance spectrophotometer), and more recently in combination with satellite estimates of CDOM (Al-Kharusi et al., 2020; Drozdova et al., 2021; Olmanson et al., 2020; Valerio et al., 2021). A comprehensive review of the multiple empirical algorithms developed through the combination of ground-based and remote sensing observations has provided relevant results (Al-Kharusi et al., 2020; Cao et al., 2018; J. Chen et al., 2019; Ficek et al., 2011; Glukhovets et al., 2020; Griffin et al., 2011; Jiang et al., 2014; Kutser et al., 2005; Mannino et al., 2008, 2014; Olmanson et al., 2016; Sun et al., 2021; Valerio et al., 2021; Watanabe et al., 2018) demonstrating the efficiency of remote sensing to identify, validate and improve the accuracy of CDOM estimates based solely on satellite reflectances. A particular feature of these studies is that the empirical algorithms for CDOM estimation consider specific environmental

characteristics of the study area, therefore the models are developed and calibrated under these conditions (W. Zhu et al., 2014).

Different studies have shown that CDOM in coastal waters comes from i) allochthonous sources, which mostly include degraded organic matter from the surrounding terrestrial environment, which is exported to the coastal ocean through river discharges or sewage (Baker & Spencer, 2004; Coble, 2007; Valerio et al., 2021; Ward et al., 2017; Zhou et al., 2017), and ii) autochthonous sources, which include remains of phytoplankton, macrophytes, and bacteria (Roiha et al., 2016; Zhang et al., 2009, 2013). Recent studies have also outlined that CDOM degradation can be driven mostly by photochemical and microbial processes, which can transform complex materials into more labile materials (e.g., proteins-like), to be further utilized by phytoplankton and microorganisms (Fasching et al., 2014; Lapierre et al., 2013; Tzortziou et al., 2007; Zhang et al., 2009). Therefore, effectively monitoring CDOM in aquatic environments is of great importance not only for ecosystem functioning and biogeochemical cycles (Coble, 2007; Curra-Sánchez et al., 2022; Nelson et al., 2010), but also for understanding how changes along the river-ocean continuum can impact CDOM quality and the availability for marine biota in coastal waters (Curra-Sánchez et al., 2022; González et al., 2019; Nelson & Siegel, 2013; Sánchez-Pérez et al., 2020).

CDOM can also be used as a proxy of the export of terrestrial material into the coastal ocean, for example, after hurricanes or tropical storms (Osburn et al., 2016; Slonecker et al., 2016). Other studies have addressed the relationship between CDOM and bacterial abundance and its potential consequences on carbon cycling

(Fasching et al., 2014; Roiha et al., 2016). To this end, several studies suggest a relationship between land inputs and CDOM quality, differentiating when they are natural (e.g., forest, wetland) or anthropogenic (e.g., urban, agricultural) inputs (Bai et al., 2013; Baker & Spencer, 2004; Coble, 2007; Fellman et al., 2010; Nimptsch et al., 2014). The potential effects of CDOM on the water color and biogeochemistry of aquatic ecosystems have been described for different coastal ecosystems (M. Chen et al., 2021; Curra-Sánchez et al., 2022; Danhiez et al., 2017; González et al., 2019; Griffin et al., 2018; Sánchez-Pérez et al., 2020; Valerio et al., 2017; Wang & Zhang, 2018). Nevertheless, some of these studies have also concluded that CDOM estimation and distribution across estuarine and coastal waters remains challenging, due to the influence of multiple environmental factors, and the complexity and high temporal variability along the land-ocean interface (Aurin & Dierssen, 2012; Brezonik et al., 2015; X. Zhu et al., 2020). Hence, combining *in situ* and satellite measurements of CDOM provides the advantage of studying remote locations over multiple spatial-temporal scales (Al-Kharusi et al., 2020; Drozdova et al., 2021; Olmanson et al., 2020; Valerio et al., 2021).

Recent research highlights the importance of further studying land-ocean interactions, which are not only affected by climate change (Boening et al., 2012; Boyd et al., 2015; Zhou et al., 2017) but also by the intense development of anthropogenic activity (e.g., land cover change) (M. Chen et al., 2021; Lapierre et al., 2013; Wang & Zhang, 2018; Wilson & Xenopoulos, 2009). These activities occur at a global level, with impacts on aquatic ecosystems, modifying their processes and biogeochemistry (Bricaud et al., 1981; Coble, 2007; Curra-Sánchez et al., 2022;

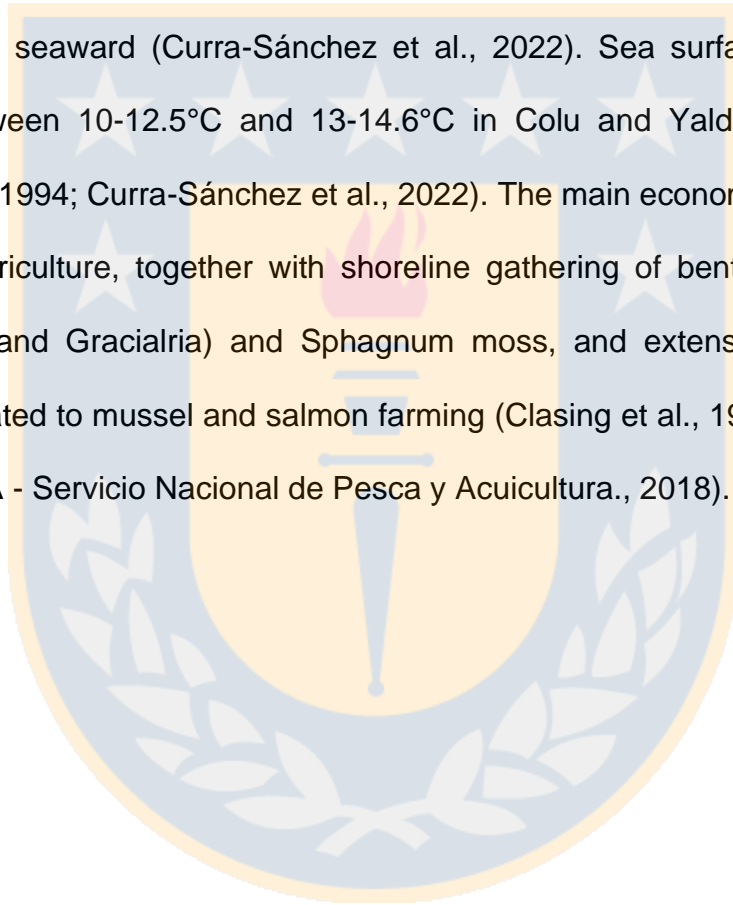
Fasching et al., 2014; Nelson & Siegel, 2013; Roiha et al., 2016; Ward et al., 2017). We hypothesized that CDOM could be an indicator of the influence of land use changes and the watershed-ocean nexus across the coastal river-ocean continuum. In addition, its optical properties are an advantage for its quantification using remote sensing retrievals in the Inner Sea of Chiloé (Osburn et al., 2016; Slonecker et al., 2016; Zhang et al., 2021; W. Zhu et al., 2020). The aim of this study was to assess and apply an algorithm for CDOM estimation (CDOM_{est}) from satellite images in two remote and sparsely observed river-influenced coastal areas of northern Patagonia, which are characterized by contrasting land uses. Additionally, as a novelty, the best algorithm was applied for 18 years (2001-2011 and 2013-2020) and we explored the potential influence of changing land uses and other variables (e.g., precipitation, iPAR, SST, Chla) on CDOM_{est} variations and trends along the time series.

4.3 Materials and Methods

4.3.1 Study Area

The study region comprises the adjacent coastal zones to two watersheds with contrasting land uses in Chiloé Island (Fig. 1). The Colu River basin has an area of 77.31 km² (Fig. 1b) and has been extensively modified by anthropogenic intervention (Curra-Sánchez et al., 2022). The Yaldad River basin has an area of 271.06 km² (Fig. 1c) and is dominated by native forest (Biblioteca del Congreso Nacional de Chile, n.d.; Dirección General de Aguas, n.d.) (Biblioteca del Congreso Nacional de Chile, www.bcn.cl and Dirección General de Aguas, www.dga.cl). Both basins are characterized by freshwater flowing towards the Inner Sea of Chiloé (ISC). The climate is temperate maritime, with an average temperature of 11°C with year-round

rainfall (between 2000 and 4000 mm), and extensive cloud cover (Lara et al., 2018; Subiabre & Rojas, 1994; Villalobos et al., 2003). The bathymetry in the coastal zones is relatively shallow, reaching maximum depths of ~140 meters (Colu -20 m to -140 m, Yaldad -20 m to -100 m). The tidal amplitude is ~5 m, with a semi-diurnal regime throughout the year (Clasing et al., 1994). Surface salinity fluctuates between 29 to 32 PSU at Colu and 26 to 33 PSU at Yaldad, with lower values at the river mouth, and increasing seaward (Curra-Sánchez et al., 2022). Sea surface temperature fluctuates between 10-12.5°C and 13-14.6°C in Colu and Yaldad, respectively (Clasing et al., 1994; Curra-Sánchez et al., 2022). The main economic activities are fishing and agriculture, together with shoreline gathering of benthic macroalgae (Mastocarpus and Gracilaria) and Sphagnum moss, and extensive aquaculture facilities dedicated to mussel and salmon farming (Clasing et al., 1994; FAO, 2020; SERNAPESCA - Servicio Nacional de Pesca y Acuicultura., 2018).



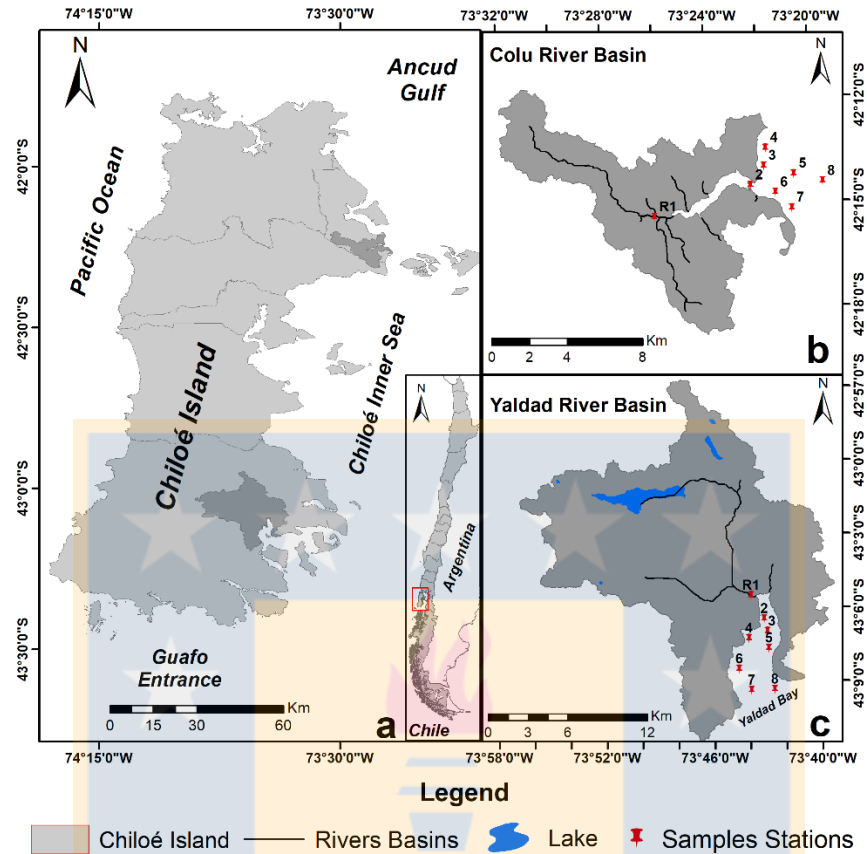


Figure 1. (a) Study areas in Chiloé Island, Chile. Sampling stations for *in situ* CDOM analysis in water samples are shown as red dots in (b) and (c).

4.3.2 Data Collection

4.3.2.1 Sample collection

We used data collected during two sampling campaigns over spring and austral summer of 2019. Surface water samples for CDOM and chlorophyll-a were collected during the morning at low tide, along six stations distributed in the adjacent coastal zones, and two stations in the riverine-estuarine area of each study site (Colu coastal zone and in Yaldad Bay) (Fig. 1b,c). Environmental data was recorded for temperature, salinity, and fluorescence with a CTD (Seabird 19 plus V2 SeaCAT

Profiler) as well as pH (NBS) with a multiparametric probe (Thermo Scientific Orion, Model Orion 3 Ross).

4.3.2.2 Colored Dissolved Organic Matter (CDOM)

Surface samples for CDOM analyses were collected and filtered by swinex with 0.2 μm polyethersulfone membrane filters (Millex-GP Millipore-Express (PES), sterile), previously conditioned in the field with 100 mL of chromatographic water in triplicate and stored in 40 mL amber vials, previously acid washed (HCl 10%) and pre-combusted for 7 - 8 hours at 480°C. Samples were stored (maximum 72 hours) at a temperature of 4°C until their analysis in the Laboratory of Applied Limnology, Institute of Marine and Limnological Sciences, Faculty of Sciences, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile (Nimptsch et al., 2014, 2015). CDOM absorption coefficient ($a_{\text{CDOM}}(\lambda)$) was calculated from absorbance measurements using the following equation:

$$a_{\text{CDOM}}(\lambda) = 2.303 \times A(\lambda) / L, \quad (1)$$

where $A(\lambda)$ is the absorbance of the filtered seawater sample at the specific wavelength λ and L is the optical pathway of the quartz cell (1 and 5 cm). The absorbance of CDOM ($A(\lambda)$) was determined by a CADAS200 UV/VIS spectrum of absorbance (Dr. Lange, Germany) within a wavelength range 190 to 800 nm and corrected for internal backscatter measured at 700 nm (Bricaud et al., 1981). The absorption coefficient was measured at room temperature (25°C). This measurement was converted to CDOM absorption coefficient (m^{-1}) according to the methodology proposed by the American Public Health Association (APHA, 2005;

Babin et al., 2003; Bricaud et al., 1981). The absorption coefficient of 440 nm (aCDOM(440)) was used in this study to describe the amount of CDOM in the water (Miller, 1981).

From the absorption coefficient spectra of CDOM in the UV domain, spectral slope indices were calculated for 275-295 nm (S275-295), 350-400 nm (S350-400) and the ratio of the two slopes (SR = S275-295 / S350-400). Spectral slopes provide information on the composition, origin, molecular weight and bioavailability of CDOM (Fellman et al., 2010; Fichot & Benner, 2012; Helms et al., 2008; Vantrepotte et al., 2015). Higher S275-295 values are often associated with increased degradation of DOM (biologically or photochemically) (Helms et al., 2008; Nelson & Siegel, 2013; Vantrepotte et al., 2015).

4.3.3 Imagen Collection and Processing

Satellite data for both study areas were collected for a 18-year period (2001-2011 and 2013-2020) (Colu marine-coastal zone and Yaldad Bay). The satellite images from 2000 and 2012 for the study period (austral summer), were not considered due the high percentage of cloud cover at this latitude. For both sites (Path: 233 and Rows: 89 Colu / 90 Yaldad), we used the austral summer dates for satellite images as it was only possible to retrieve cloud-free images for one month of each year along the entire time series. The main criteria for selecting the working images were 0% cloud cover and satellite images on the same dates for both areas. Based on these criteria, satellite images from Landsat 7 (ETM+) and 8 (OLI/TIRS) (Landsat Collection 1 Level-1 dataset) with a spatial resolution of 30 m were obtained from

the USGS Earth Explorer website (<https://earthexplorer.usgs.gov/>) (USGS Earth Explorer., n.d.), were selected for the of CDOM_{est} and land use change analyses.

Data of sea surface temperature (SST, °C), chlorophyll-a (Chla, mg m⁻³), instantaneous photosynthetically active radiation (iPAR, Einstein m⁻² s⁻¹) and normalized fluorescence line height (nFLH, mW cm⁻² μm⁻¹ sr⁻¹) for the Inner Sea of Chiloé (ISC) were obtained from MODIS onboard the Aqua satellite (MODIS-A) with a spatial resolution of 1 km and over a time window of 17 years. The MODIS-A dataset was obtained from NASA Ocean Color portal (<https://oceancolor.gsfc.nasa.gov/>) and MODIS (<https://modis.gsfc.nasa.gov/data/dataproduct/>) (Behrenfeld et al., 2009; Saldías et al., 2012, 2019; Saldías & Lara, 2020). Precipitation data (Pp, mm) for the entire time series were obtained from the Climate Explorer (www.cr2.cl), an online tool for visualizing public climate data developed by the Climate Science and Resilience Center (CR2) and implemented by Meteodata (CR2, 2021). These data corresponded to the month prior to the one in which the satellite CDOM data were extracted.

4.3.3.1 Satellite and *in situ* CDOM estimation

For the CDOM estimation (CDOM_{est}), one image per year and per study area (Colu coastal zone and Yaldad Bay) was used for our 18 years time-series, the same month during austral summer. The image processing was performed in the open-source software QGIS 3.16 (OSGeo Foundation) and the Top of Atmosphere (TOA) Reflectance correction was applied using the SCP 7.1 (Semi-Automatic Classification) plugin (Congedo, 2021) to obtain the multispectral remote sensing

reflectance (R_{rs}). Then, the working satellite bands (1 to 4) of the corrected image were re-projected to the coordinate system of southern Chile (WGS 84, UTM 18 S).

Different empirical algorithms from the literature (e.g., J. Chen et al., 2017; del Castillo & Miller, 2008; D'Sa & Miller, 2003; Ficek et al., 2011; Kutser et al., 2015; Mannino et al., 2014; Slonecker et al., 2016; Tiwari & Shanmugam, 2011) were applied to Landsat images in order to retrieve $aCDOM(\lambda)$ information (Supplementary Material -SM Table S1).

Match-up comparisons between *in situ* and satellite $aCDOM(\lambda)$, estimated by different empirical algorithms were assessed for the austral summer and spring of 2019. The match-ups were made with eight *in situ* samples and these values were compared with the estimated $aCDOM(\lambda)$ extracted from the images using a window of 3x3 pixels for each sampling station (Colu coastal zone and Yaldad Bay).

Among all the empirical algorithms tested, Mannino et al., (2014) (M14) had the best performance (Fig. 2, SM Table S1, annex 4). Although it would be ideal to have *in situ* R_{rs} to develop our regional algorithm, the $aCDOM(440)$ match-up using M14 demonstrated that it was possible to estimate CDOM with high skill for our study area. Thus, time-series were created using this algorithm (SM Table S2, annex 5 and 6).

4.3.3.2 Land uses classification from satellite images

The land use and land use changes (LULUC) for the study areas were identified from Landsat data collection for the years 2000, 2005, 2010, 2014, 2020. The analysis and quantification of the most significant land cover changes comprises a

20-year time window, then we compare the periods 2000-2005, 2000-2010, 2000-2014 and 2000-2020. The LULUC classification was made based on six straightforward land cover types (1) native forest, (2) shrubland, (3) bare soil, (4) grassland-agriculture (includes crop rotations, agriculture, livestock), (5) water bodies (rivers, lakes and lagoons) and (6) wetlands. These categories were simplified and adapted from the "General Vegetation Classification System" developed for the project "Inventory and Evaluation of Native Plant Resources in Chile" (Corporación Nacional Forestal - Conaf / Universidad Austral de Chile - Uach, 2014).

The supervised classification method was used to identify the different land uses in the satellite images. This method consisted of selecting representative areas for each land use (Aguayo et al., 2009; C. Chen et al., 2020; Chuvieco, 1998, 2010; Hao et al., 2021; Yin et al., 2017). For the construction of the spectral signature, we chose the Maximum Likelihood statistical criterion (Aguayo et al., 2009; Chuvieco, 2010), in order to classify the images according with the categories defined above. The classification was supported by the Confusion Matrix method, which evaluates the accuracy of the classification using the Kappa Coefficient (> 0.96) and Overall Accuracy (95-99%) indicators. The closer they rank to 1 and 100%, respectively, the better (Chuvieco, 1998, 2010). The above analysis was complemented with three sources of information: the cartographic database of the Inventory and Evaluation of Native Plant Resources of Chile (Corporación Nacional Forestal - Conaf / Universidad Austral de Chile - Uach, 2014), high resolution images available in Google Earth (<http://earth.google.com>), and 99 control points taken in the field with

GPS for those coverages that presented greater confusion (Aguayo et al., 2009; Hao et al., 2021; López et al., 2001). Land cover change was quantified using a transition matrix consisting of a symmetrical double-entry table indicating land cover and in each cell the surface of the areas that underwent changes between 2000 and 2020 (SM Table S3, annex 7). The transition matrix was constructed from the superposition and map algebra (Aguayo et al., 2009; López et al., 2001).

The rate of change (r) for the study periods was calculated using the following formula:

$$r = \left(\frac{S_2}{S_1}\right)^{1/(t_2-t_1)} - 1 \quad (2)$$

where t1 and S1 are the initial time and surface area that change cover, while t2 and S2 are the final time and surfaces (FAO, 1996; Peralta-Rivero et al., 2015).

4.3.4 Statistical analyses

To normalize the data and to be able to compare all the variables, we used standardized anomalies (Ogallo & Gbeckor-Kove, 1989) of the time series. A t-test was applied to check if there were differences between both study areas (Colu coastal zone and Yaldad Bay) in terms of CDOMest, precipitation, SST, Chla, iPAR, nFLH (SM Table S4, annex 8). We also examined the correlation between all the variables using Spearman's rank correlation for each of the study zones. Data management and analysis was carried out using the software OriginPro 2021b Student Version.

4.4 Results

4.4.1 Environmental variables and their relationship with CDOM_{est}

Regression analyses (Fig. 2) showed that the inclusion of the CDOM values measured at the rivers stations had a strong influence in the relationships between *in situ* CDOM and CDOM_{est} for both zones and seasons. When the river values were included (Fig. 2a,b), the M14 algorithm had better performance with higher coefficient of determination ($R^2 > 0.5$) and a lower root-mean-square-deviation (RMSE < 0.001) (Fig. 2a,b). The exclusion of the river values (Fig. 2c,d) resulted in a lack of linear relationship in both zones during summer (Colu: $R^2 = 0.132$, RMSE=0.011; Yaldad: $R^2 = 0.366$, RMSE=0.011). Moreover, the M14 algorithm worked better during spring than in summer with river data ($R^2 = 0.87$, RMSE=0.003; $R^2 = 0.98$, RMSE=0.001 for Colu and Yaldad respectively) (Fig. 2a,b) and without river data ($R^2 = 0.51$, RMSE=0.003; $R^2 = 0.95$, RMSE < 0.001 for Colu and Yaldad respectively) (Fig. 2c,d). Likewise, M14 also presented a better performance in Yaldad than in Colu with a higher R^2 (red line Fig. 2; Supplementary Material -SM Table S1, annex 4). During summer the R^2 was lower compared to spring (Fig. 2; SM Table S1), reflecting the influence of decreasing river input/flow on CDOM availability in the adjacent coastal zones.

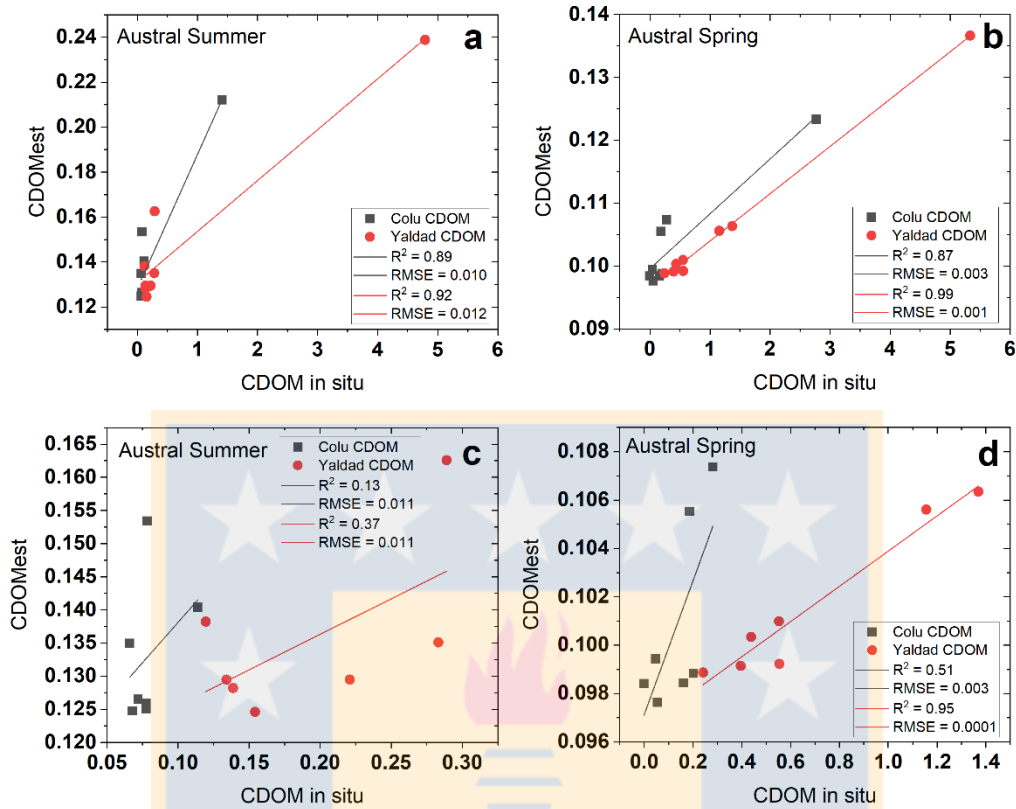


Figure 2. *In situ* CDOM versus CDOM_{est} regression from the algorithm of Mannino et al., (2014). Match-ups including river values are presented in (a) and (b) for austral summer and spring, respectively, whereas the CDOM relationships without the river values are shown in (c) and (d) for summer and spring, respectively. The regressions for Colu (Yaldad) are presented in black (red).

The CDOM_{est} (SM Table S2, Fig. S1a, annex 5 and 6) for both zones showed low values from 2001 to 2006 (0.108 - 0.120 m⁻¹), but increased during 2008 and stayed high until the end of the time-series in 2020 (0.136 - 0.154 m⁻¹). The exception of this pattern was the year 2014 when low CDOM_{est} was observed (0.115 m⁻¹ and 0.121 m⁻¹). The highest CDOM_{est} value was observed in 2008 and 2013 for the coastal area of Colu (0.153 m⁻¹) and Yaldad Bay (0.154 m⁻¹), respectively. We observed clear differences between the study zones during the years 2005, 2007, 2010, 2013, 2017 and 2019, and therefore, other parameters such as land use change (items 3.2 and 3.3) were analyzed to examine their relationships with CDOM_{est}. The CDOM_{est}

values did not show significant differences between study areas (t-test, $p = 0.992$), but did show differences between years as observed in the graph of standardized anomalies (Fig. 3).

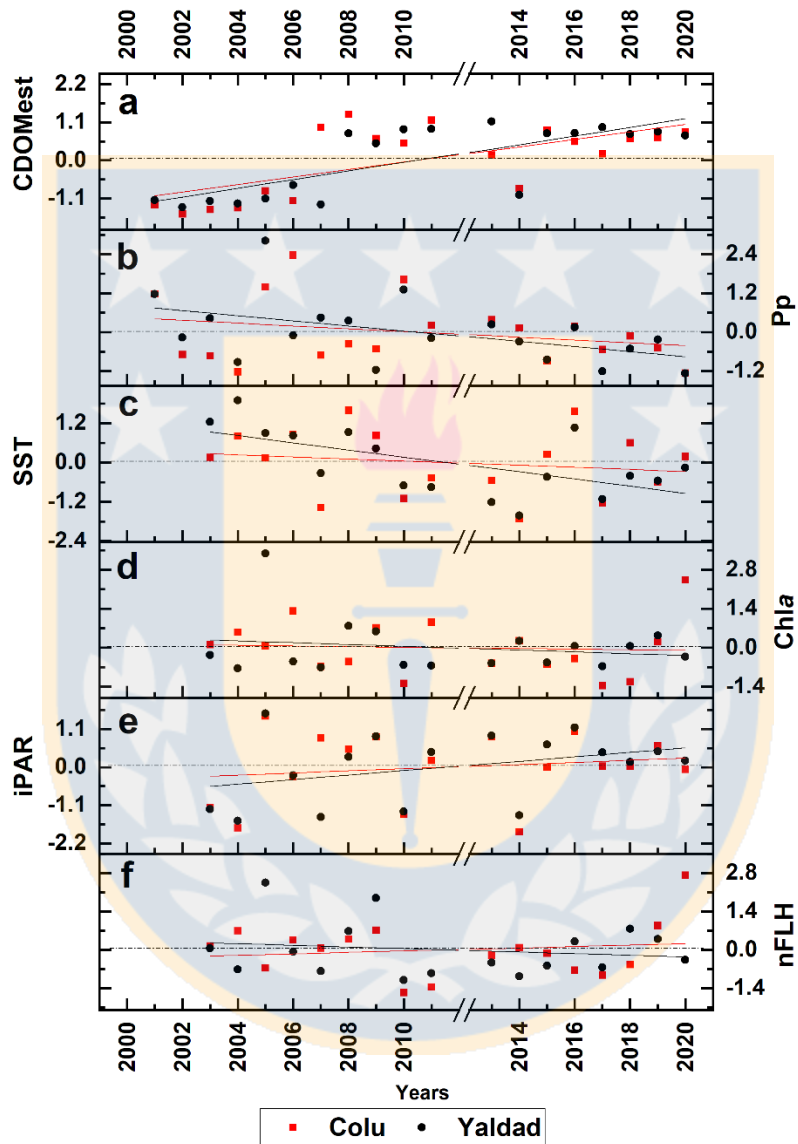


Figure 3. Standardized anomalies for the 18-year time series in the Colu and Yaldad areas. The variables analyzed were: (a) CDOMest values (m^{-1}), (b) precipitation (Pp - mm), (c) sea surface temperature (SST - $^{\circ}C$), (d) chlorophyll-a (Chla - $mg\ m^{-3}$), (e) instantaneous photosynthetically active radiation (iPAR - $Einstein\ m^{-2}\ s^{-1}$), (f) normalized fluorescence line height (nFLH - $mW\ cm^{-2}\ \mu m^{-1}\ sr^{-1}$). The red lines and squares are for the Colu zone, while the black lines and circles are for the Yaldad zone. We have no information for years 2000 and 2012 because satellite images were too cloudy during the study period (austral summer).

It was observed from the graph of standardized anomalies the trends of all parameters. In both study zones, the CDOM_{est} and iPAR showed an increasing trend (Fig. 3a, e), while Pp, SST and Chla had a slight decreasing trend (Fig. 3b, c, d). On the other hand, nFLH seemed to decrease slightly in Yaldad Bay and increase in the coastal zone of Colu (Fig. 3f).

Significant differences in TSS, Chla (t-test, $p < 0.0001$; SM Table S3, annex 8) and nFLH (t-test, $p < 0.018$; SM Table S3, annex 8) were observed between both zones. The highest values of precipitation (7.355 mm), SST (15.3 °C), Chla (32.7 mg m⁻³), iPAR (59.6 Einstein m⁻² s⁻¹) and nFLH (0.59 mW cm⁻² μm⁻¹ sr⁻¹) were observed in the Colu coastal zone (Fig. 3; SM Table S2, annex 5 and 6). On the other hand, the minimum values of all the parameters analyzed along the time-series were observed in Yaldad Bay, except for nFLH, where the minimum was recorded in the coastal area of Colu (Fig. 3, SM Table S2). The highest iPAR value of the series, recorded in 2005, coincided with low CDOM_{est} values in both study zones. Biological activity, measured as Chla and nFLH showed high values throughout the series in the Colu coastal zone, northern to the ISC, whereas in Yaldad Bay the values were significantly lower, although in both areas the trend of Chla remained relatively stable (SM Fig. S1 and Table S2, annex 5 and 6).

Finally, as a conservative interpretation of association between variables, we consider a Spearman rank correlation (R_s) strong and significant when $R_s \Rightarrow \mp 0.5$ and $p \leq 0.05$ (Fig. 4). In the Colu coastal zone (Fig. 4a), a positive and weak relationship between CDOM_{est} and iPAR was observed ($R_s = 0.33$). In Yaldad Bay (Fig. 4b), there was a strong correlation of the CDOM_{est} with SST ($R_s = -0.59$; p

≤ 0.05) and iPAR ($R_s = +0.50$; $p \leq 0.05$). A strong positive correlation of nFLH with iPAR ($R_s = 0.56$; $p \leq 0.05$) and SST ($R_s = 0.50$; $p \leq 0.05$) was also observed in Yaldad Bay.

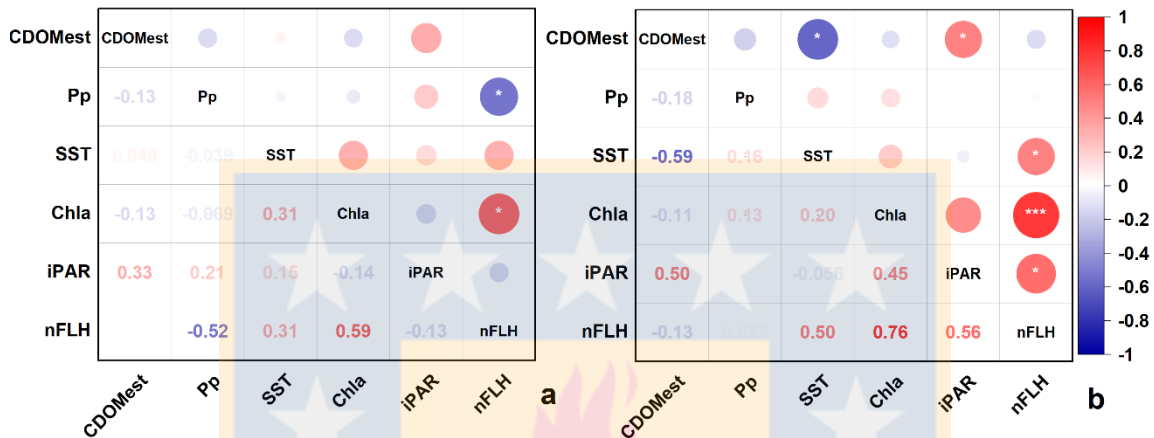


Figure 4. Spearman correlation from the standardized time series of the variables CDOMest, precipitation (Pp), sea surface temperature (SST), chlorophyll-a (Chla), instantaneous photosynthetically active radiation (iPAR), normalized fluorescence line height (nFLH). For (a) Colu and (b) Yaldad zone. The color of the balls indicates the type of correlation, whether it is positive (red) and negative (blue). The size and intensity of the color indicate the magnitude of the correlation. The white asterisk indicates the degree of significance of the correlation (* $p \leq 0.05$ ** $p \leq 0.01$ *** $p \leq 0.001$).

4.4.2 CDOM quality

The S275-295 and SR ratio between S275-295 and S300-350 presented higher values in the coastal zone of Colu than in Yaldad Bay (Table 1). These results showed that *in situ* CDOM at Colu had lower molecular weight or was potentially more photo-degraded during its transport to the coastal ocean. On the other hand, the low values for spectral slopes in Yaldad Bay suggested that *in situ* CDOM had a higher molecular weight (higher lignin, fulvic and humic acid content), and was less degraded (Fichot & Benner, 2012; Helms et al., 2008; Wagner et al., 2015).

Zone	With river data	Without river data
------	-----------------	--------------------

	S275-295 (nm)	S350-400 (nm)	SR (nm)	S275-295 (nm)	S350-400 (nm)	SR (nm)
Colu	0.016	0.017	0.96	0.021	0.017	1.217
Yaldad	0.014	0.015	0.905	0.014	0.014	1.05

Table 1. Spectral parameters (Slope value of 275-295, Slope value of 350-400) and reflectance slope ratio (SR) measured for each area for 2019 year.

4.4.3 Land use change analysis

Our study watersheds had contrasting land uses (Fig. 5a), with the Colu river basin exhibiting a higher degree of human intervention. The dominant land use at Colu in 2020 corresponded to grassland-agriculture (35%) and shrublands (38%, Fig. 5b, SM Table S4a) (Fig. 5b). The Yaldad river basin showed an opposite pattern during 2020 and native forest dominated the landscape (82%, Fig. 5e, SM Table S4b). Land use change between 2000 and 2020 was significantly higher at the Colu watershed than in Yaldad with shrubland and grassland-agriculture areas increasing by 14 and 10 km² respectively, whereas native forest coverage decreased by around 13 km² during this period (Fig. 5c; SM Table S4a). In the Yaldad watershed, both shrubland and native forest increased by 10 and 7 km², respectively, during the same period (Fig. 5f; SM Table S4b, annex 7). It is worth noting that, in contrast to the Colu basin, we did not observe bare soil in the Yaldad basin.

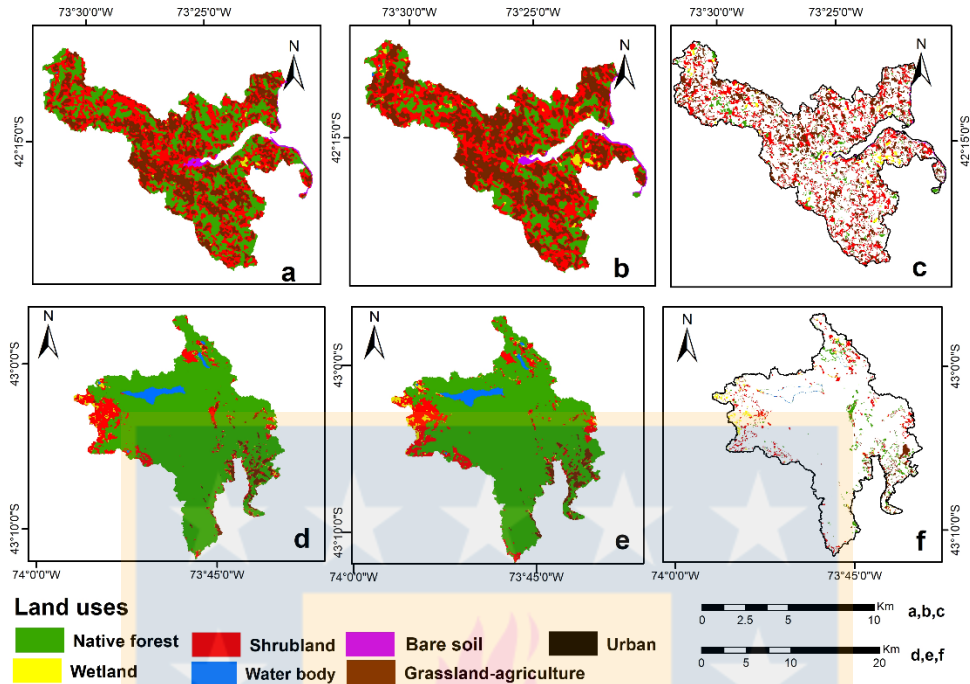


Figure 5. Land use for the years (a,d) 2000 and (b,e) 2020 and the (c,f) change or difference symmetry of the (top panels) Colu River basin and (bottom panels) Yaldad River basin.

As mentioned before, particular years (2005, 2007, 2010, 2013, 2017 and 2019) over the study period showed a different pattern of CDOM_{est} for each zone (Fig. 3a, SM Table S2, annex 9). This difference could be related to the LULUC of the watersheds. For this reason, land use changes were analyzed using five years bins, i.e. 2000-2005, 2005-2010, 2010-2014 and 2014-2020. During 2000 to 2005, the shrublands in Colu watershed decreased by approximately 10 km² at a rate of change of -0.096 km² year⁻¹, while grassland-agriculture increased by 9.35 km² at a rate of 0.081 km² per year (Table 2a; SM Table 5a, annex 9). Similarly, between 2010 and 2014 we also observed an increase in grassland-agriculture of 8.34 km² with an annual rate of change of 0.078 km² year⁻¹ (Table 2a; SM Table 5a, annex 9). On the other hand, there was an evident decrease in the grassland-agriculture area of 5.3 and 5.9 km² for the periods 2005-2010 and 2014-2020, respectively. Finally, native forest cover

in the Colu river basin evidenced a major decrease during almost the entire study period 2010-2014 and 2014-2020 (Table 2a) with an annual rate of change of -0.031 and 0.059 km² year⁻¹, respectively (SM Table 5a, annex 9).

(a) Land use Colu Basin from the year 2000 to 2020 Km²										
Land use	2000	%	2005	%	2010	%	2014	%	2020	%
Native Forest	30.04	39.83	30.66	40.65	30.16	39.98	26.59	35.25	18.45	24.46
Shrubland	24.55	32.55	14.79	19.61	21.01	27.85	16.11	21.36	28.62	37.94
Wetland	0.32	0.42	0.32	0.42	0.30	0.40	0.24	0.32	1.16	1.54
Grassland-agriculture	19.62	26.01	28.97	38.41	23.64	31.34	31.98	42.40	26.12	34.63
Water body	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04
Bare soil	0.87	1.15	0.59	0.78	0.22	0.29	0.41	0.54	0.98	1.30
Urban	0.00	0.00	0.07	0.09	0.07	0.09	0.07	0.09	0.07	0.09
Total	75.43	100	75.43	100	75.43	100	75.43	100	75.43	100
(b) Land use Yaldad Basin from the year 2000 to 2020 Km²										
Land use	2000	%	2005	%	2010	%	2014	%	2020	%
Native Forest	226.53	83.83	211.71	78.35	228.99	84.75	227.66	84.25	222.49	82.34
Shrubland	26.12	9.67	35.40	13.10	23.22	8.59	25.91	9.59	28.58	10.58
Wetland	3.48	1.29	2.34	0.87	3.41	1.26	4.01	1.48	4.27	1.58
Grassland-agriculture	7.64	2.83	14.46	5.35	8.06	2.98	6.22	2.30	8.13	3.01
Water body	6.44	2.38	6.13	2.27	6.36	2.35	6.24	2.31	6.57	2.43
Urban	0.00	0.00	0.17	0.06	0.17	0.06	0.17	0.06	0.17	0.06
Total	270.21	100	270.21	100	270.21	100	270.21	100	270.21	100

Table 2. Summary of land use data for the watersheds of (a) Colu and (b) Yaldad during the years 2000, 2005, 2010, 2014, 2017 and 2020 based on Landsat 7 and 8 satellite imagery.

The Yaldad watershed evidenced little significant changes in land use over time, which were only evident for native forest, shrubland and grasslands-agriculture (Table 2b). Native forest decreased in 2000-2005 and 2014-2020 periods by 14.8

and 5.17 km², with an annual rate of change of -0.013 and -0.004 km² year⁻¹, respectively. An increase of 17.3 km² (0.016 km² year⁻¹) occurred during 2005-2010. Shrubland increased by 9.3 km² during 2000-2005, while a decrease of 12.1 km² was evident for the years 2005-2010. In both cases the annual rates of change were 0.063 and -0.081 km² year⁻¹, respectively (SM Table S5b). The use of grassland-agriculture had a fluctuating behavior, in the periods 2000-2005 and 2014-2020, increasing 6.8 km² and 1.9 km², respectively (Table 2b). In the rest of the periods, 2005-2010 and 2010-2014 it decreased 6.4 km² and 1.16 km², respectively (Table 2b). The highest annual rate of change was in grassland-agriculture, with 0.136 and -0.110 km² year⁻¹ during 2000-2005 and 2005-2010, respectively (SM Table S5b, annex 9).

Figure 6 shows the correlations of the CDOM_{est} with the different land uses for each study zone. In the Colu zone (Fig. 6a), a strong positive correlation of CDOM_{est} with urban ($R_s = 0.71$), grassland, which includes agricultural use ($R_s = 0.65$) was observed, whereas a negative correlation was observed between CDOM_{est} and native forest ($R_s = 0.50$). On the other hand, the results evidenced how changing land uses interact; for instance, the strong negative correlation between grasslands and shrublands ($R_s = 0.60$), or as urban use increased, grasslands also increased ($R_s = 0.71$). In Yaldad Bay (Fig. 6b), we found a strong and positive correlation of CDOM_{est} with urban uses ($R_s = 0.71$) and native forest ($R_s = 0.50$), whereas a negative correlation of CDOM_{est} with shrubland ($R_s = 0.50$) was observed. Conversely, there is a significant and negative correlation between native forest with shrubland ($R_s = 1$; $p \leq 0.001$) and grassland-agriculture ($R_s = 0.70$).

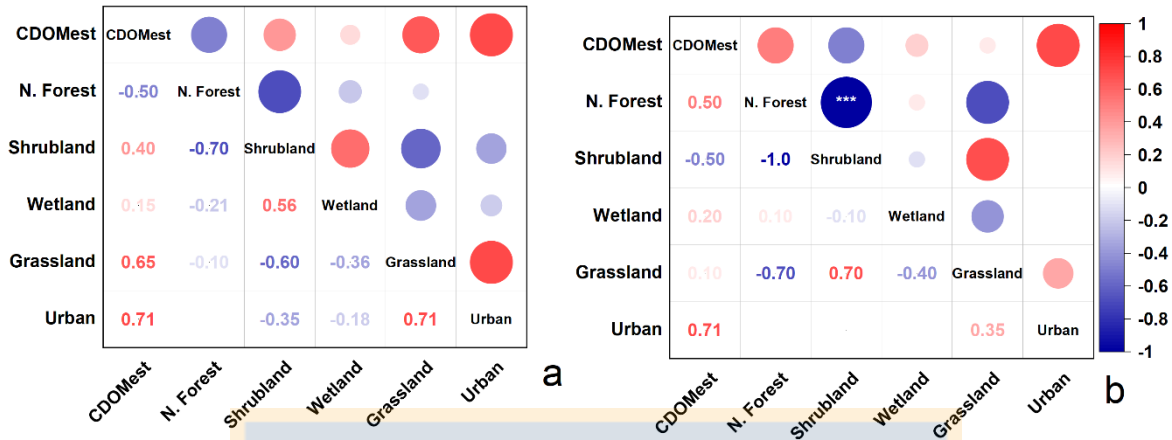


Figure 6. Spearman correlation from standardized CDOMest from the time series and land use (Native forest - N. Forest, Shrubland, Wetland, Grassland-agriculture and Urban) for the years 2000, 2005, 2010, 2014, 2017 and 2020. For (a) Colu and (b) Yaldad zone. The color of the balls indicates the type of correlation, whether it is positive (red) and negative (blue). The size and intensity of the color indicate the magnitude of the correlation. The white asterisk indicates the degree of significance of the correlation (* $p \leq 0.05$ ** $p \leq 0.01$ *** $p \leq 0.001$).

4.5 Discussion

4.5.1 Remote sensing of CDOM in coastal regions

The water quality of aquatic ecosystems is degrading drastically and rapidly as human activities increase along watersheds worldwide (Gholizadeh et al., 2016; Peters & Meybeck, 2000). Remote sensing techniques supported by traditional *in situ* sampling can provide comprehensive information with high spatial and temporal resolution, which can be leveraged as an economically and reliable monitoring strategy of water quality parameters such as CDOM (Drozdova et al., 2021; Gholizadeh et al., 2016; Olmanson et al., 2016, 2020; Sun et al., 2021; Valerio et al., 2021; W. Zhu et al., 2014). The present study showed the efficiency of using remote sensing to analyze the spatio-temporal pattern of CDOMest and the influence of LULUC and relevant biophysical parameters in two small coastal areas comprising optically complex inland waters.

Developing a local algorithm was hindered by the absence of *in situ* reflectance data. However, applying the M14 algorithm (Mannino et al., 2014) in our optically-complex study areas (coastal ocean, estuary and bay) resulted in a high performance to estimate CDOM in both study areas during austral spring (Fig. 2). It is well known that river inputs provide terrestrial dissolved organic matter to estuaries and coastal areas (Fellman et al., 2010; Griffin et al., 2011; Hu et al., 2017; Osburn et al., 2016; Roiha et al., 2016). The linear correlation between CDOM_{est} and *in situ* CDOM showed differences when considering the river values, highlighting the influence of freshwater outflow on CDOM availability in both study zones. The improved statistical fit in austral spring would result from the pluvial regime that increases surface runoff to the river and the coastal zone during winter and early spring in rivers of northern Patagonia (Dávila et al., 2002; Iriarte et al., 2014; Lara et al., 2016; León-Muñoz et al., 2021; Pantoja et al., 2011; Pérez-Santos et al., 2021; Saldías et al., 2019). Our results showed that satellite algorithms provide CDOM_{est} as a viable alternative when a local algorithm cannot be developed. The algorithm also allowed us the backward calculation of time series (backward) to assess the temporal variations of CDOM_{est} between both zones. In this way, after proper validation, CDOM_{est} time series would help to better understand the dynamics of CDOM in the biogeochemistry of aquatic ecosystems and in the carbon cycle in water bodies (Coble, 2007; Nelson & Siegel, 2013). Similarly, CDOM_{est} time series can also allow future projections to be calculated under consensus climate change scenarios. For example, it has been shown that an increase in CDOM influences the parameters of the carbonate system (e.g. increasing $p\text{CO}_2$, and decreasing pH and carbonate saturation state) with negative effects on calcifying organisms (Cai, 2011; Curra-

Sánchez et al., 2022; Guo et al., 2012; Massicotte et al., 2017; Pérez et al., 2015; Ramajo et al., 2021; Vargas et al., 2017; Yévenes et al., 2021).

4.5.2 Environmental factors influencing CDOM in the coastal zone

According to our observations, biological activity (e.g., Chla and nFLH) showed high values throughout the series in the coastal area of Colu in the northern part of the Inner Sea of Chiloé (ISC), whereas in Yaldad Bay the values were lower (Fig. 3). Our temporal patterns are comparable with other studies (Lara et al., 2016; Saldías et al., 2019, 2021; Vásquez et al., 2021) showing a seasonal pattern and higher values indicating elevated biological activity in the northern Patagonian region (north of Desertores Islands) as compared to the southern region of the Inner Sea of Chiloé, where Yaldad Bay is located. However, our CDOMest for the past 18 years is a first attempt to understand past variability as there is no time series information to empirically compare the study areas (2001 to 2011 and 2013 to 2020).

Different environmental factors are considered to have a direct or indirect effect on CDOM availability in coastal areas, including: precipitation that erodes the washes topsoils and transports terrestrial material from watershed to the coastal zone (León-Muñoz et al., 2021; Pérez-Santos et al., 2021; Saldías et al., 2019). Degradation processes such as: photobleaching, resulting from the exposure to solar radiation (Babin et al., 2003) and bacterial activity (Fasching et al., 2014; Williams et al., 2010), contribute to a more degraded and lower molecular weight of CDOM (Fasching et al., 2014; Goto et al., 2017; Lapierre et al., 2013; Roiha et al., 2016; Vásquez et al., 2021). In our results, high values of iPAR radiation were observed during 2019 for both study areas. However, the spectral slope values of Colu showed higher *in situ*

CDOM degradation. This could have been influenced by local oceanographic conditions. For example, some studies suggest (Boening et al., 2012; Lara et al., 2016; Pérez-Santos et al., 2021; Wolter & Timlin, 2011), that wind forcing, large-scale climatic oscillations (e.g., ENSO, SAM, PDO) and freshwater discharges modulate the residence times, the age, transport and mixing of water in this area (Boening et al., 2012; Lara et al., 2016; Pérez-Santos et al., 2021; Wolter & Timlin, 2011). Water age is higher (200-400 days) north of Desertores Island in the ISC and lower (50-200 days) in the southern sector of Desertores Island, conditioned by wind circulation and water stratification (Pinilla et al., 2020). During fall and winter, westerlies are stronger and the mixing of the surface layer increases, while during spring-summer, the westerly flow weakens, increasing the stratification and decreasing the water age (Dávila et al., 2002; Iriarte et al., 2014; Lara et al., 2016; Pantoja et al., 2011; Pérez-Santos et al., 2021; Pinilla et al., 2020; Saldías et al., 2019). Therefore, this suggests that degradation processes act for a longer time on the available CDOM in the coastal zone of Colu. On the other hand, bacterial abundance is also higher in the Colu coastal zone than in Yaldad (Curra-Sánchez et al., 2022), so bacterial degradation would be higher in this zone. Primary productivity contributes to autochthonous CDOM, which is corroborated by high Chla values. In our study high chlorophyll values only coincide with high CDOM_{est} values in the Colu coastal zone, suggesting that part of CDOM composition has an autochthonous origin derived from phytoplankton (González et al., 2019; Zhang et al., 2013). According to different authors (González et al., 2019; Iriarte et al., 2007, 2014; Lara et al., 2010, 2016; Vásquez et al., 2021), the sector north of Islas Desertores in the ISC (coastal zone of Colu), shows high chlorophyll concentrations during austral

spring-summer and fall compared with the sector south of Islas Desertores (Yaldad Bay). These local oceanographic conditions may also be influencing the residence, transport and degradation of CDOM over time and space.

4.5.3 Spectral slopes and the relationship of CDOM to LULUC

Spectral slopes and the relationship between them are a potential indicator of the degradation, molecular weight and origin of CDOM in marine environments (Fichot & Benner, 2012; Helms et al., 2008; Vantrepotte et al., 2015). According to analyses of spectral slopes obtained in situ, the coastal zone of Colu was characterized by high values of S275-295 and S300-350, suggesting a decrease in aromaticity and molecular weight, consistent with increased photochemical and microbial degradation of terrestrial CDOM during its transport to the coastal ocean (Cao et al., 2018; Fasching et al., 2014; Fichot & Benner, 2012; Guo et al., 2012; Helms et al., 2008; Massicotte et al., 2017; Pantoja et al., 2011; Roiha et al., 2016; Tzortziou et al., 2007; Williams et al., 2010). In addition, a grassland-agricultural land use pattern could imply potential fertilizer and agrochemical inputs to the river and coastal zone (Barnes & Raymond, 2009; He et al., 2021; Stedmon et al., 2006; Williams et al., 2010; Wilson & Xenopoulos, 2009). According to the literature (Barnes & Raymond, 2009; Fasching et al., 2014; Fellman et al., 2010; He et al., 2021; Roiha et al., 2016; Williams et al., 2010; Wilson & Xenopoulos, 2009) the development of agricultural activities and urban use contribute to CDOM that is less aromatic and more easily degraded by bacteria, which enhances bacterial abundance in adjacent aquatic ecosystems. Indeed, according to Curra-Sánchez et al., (Curra-Sánchez et al., 2022), bacterial abundance was higher in the coastal zone of Colu than in Yaldad

Bay. The works by Grunert et al., and Shen & Wang (Grunert et al., 2021; Shen & Wang, 2007) suggest that water residence or turnover time can influence dissolved organic matter permanence, transport, and degradation (e.g., photobleaching, microbial activity, etc.). In our study areas, the average monthly water age is between 250-300 (coastal zone of Colu) and 50-80 (coastal zone of Yaldad Bay) days, respectively (according to the MIKE-3 model simulation for the ISC, www.chonos.ifop.cl), favoring protracted bacterial degradation processes. Similar results have been observed for other aquatic ecosystems, where land use influences the amount and type of CDOM entering aquatic ecosystems, which in turn influences the community and abundance of bacteria that degrades CDOM (Fasching et al., 2014; Nelson & Siegel, 2013; Rochelle-Newall & Fisher, 2002; Zhang et al., 2009).

In Yaldad Bay the S₂₇₅₋₂₉₅ is lower, *in situ* CDOM has higher molecular weight and aromaticity (higher lignin, fulvic and humic acid content), is less degraded and the contributing watershed is less intervened by anthropogenic actions and is dominated by native forest. Overall, this implies that allochthonous *in situ* CDOM could be mostly from forest material (Fellman et al., 2010; Garcia et al., 2018; Helms et al., 2008; Williams et al., 2010). Our data are comparable with other studies (Fellman et al., 2010; Garcia et al., 2018; Williams et al., 2010) which observed in forest and wetland-dominated areas, that CDOM presented a more aromatic composition with humic and fulvic compounds. Therefore, we can infer that the degradation rate and exposure time of CDOM are lower in Yaldad Bay than the coastal area of Colu, despite the longer water residence time.

Our results showed a significant correlation between land uses and CDOM_{est}, evidencing that land use and land use change have a direct impact on the availability of coastal CDOM_{est} over time and space. Prior evidence (Coble, 2007; Fellman et al., 2010; He et al., 2021; Helms et al., 2008; Vantrepotte et al., 2015; Zhang et al., 2021) supports our finding; furthermore, they posit that uses and changes in use influence the origin and quality of CDOM in aquatic ecosystems. While in the Colu watershed grassland-agriculture and urban uses showed the highest correlation and influence with CDOM_{est}, in Yaldad Bay it was native forest and urban use that were positively correlated with CDOM_{est}, supporting the hypothesis that each dominant use in the study watersheds influenced the CDOM_{est} observed in the water of each coastal zones. Similar results were observed by González et al. (2019) in the Inner Sea of Chiloé – they identified that in areas influenced by anthropogenic activity, protein-like, tyrosine-like and humic-like components of autochthonous production predominated in the composition of the *in situ* CDOM, while in Yaldad Bay, the humic acid component (UVA and UVC) and terrestrial fulvic acids were higher than in Colu (Curra-Sánchez et al., 2022).

In this study we showed an increase in the CDOM_{est} (0.04 m⁻¹) in both study areas between 2006 to 2020, except in 2014 for both zones and 2007 for Yaldad Bay. This variation in the CDOM_{est} was mainly influenced by changes in land use. According to (Curra-Sánchez et al., 2022) land use influences *in situ* CDOM availability in the adjacent coastal zones. CDOM_{est} was lower in the coastal zone of Colu where the predominant area of the contributing watershed is covered by grassland-agriculture (34%), while in Yaldad Bay the availability of *in situ* CDOM was higher and the

predominant area of the watershed was occupied by native forest (80%). The years 2005, 2007 and 2008 where the CDOM_{est} values were higher in Colu than in Yaldad coincided with periods of land cover change where the area of grassland-agriculture increased. Because of this change, the soils were washed and a higher content of dissolved organic matter was dragged to the water bodies. Alvarez-Garreton et al. (2019) and Salas et al. (2016), report that the area of native forest throughout Chile decreased between 250000 to about 3 million ha. in the last 35 years (1974-2016), as a result of land use change (e.g., forest plantations and agro-industrial activities, mainly). Following the results from our area and elsewhere (Curra-Sánchez et al., 2022; Williams et al., 2010), LULUC patterns over time are posited to alter the quantity and quality of CDOM exported by forests and wetlands to rivers and coastal areas.

4.6 Summary

In general, our results confirm that existing satellite algorithms are an excellent alternative for extracting CDOM_{est} values from satellite images when a local algorithm has not been developed. Data processing allows us to estimate time series and assess the spatial-temporal variations of CDOM taking into account the characteristics of contrasting study areas and compare estimated versus *in situ* data. Our results demonstrate the need of continuing the study of land-ocean interactions, which are not only affected by climate change but also by the intense development of anthropogenic activity (e.g., land cover change). The study showed that land use and land use change is the main factor, among all those analyzed, influencing the availability of CDOM_{est}. Empirical associations showed that predominant land use

in the watershed has a significant relationship with the CDOM_{est} that reaches the coastal zone. For example, CDOM_{est} showed contrasting relationships between watersheds with the amount of native forest cover. In general, we can conclude that grassland-agriculture use altered the quantity and quality of the CDOM_{est} compared to that exported by the native forest to the rivers and coastal region. We can also infer that oceanographic conditions along the Inner Sea of Chiloé played an important role on the variability of CDOM_{est} and should be considered in greater depth in future work, as well as extreme events such as forest fires, algal blooms or climatic events. The increasing trend of CDOM availability in both study zones, which may have implications for biogeochemical cycles, the carbonate system, among other processes, with implications for aquaculture in the zone. The study of CDOM time series should be considered for monitoring and planning of mussel farming activity in this coastal zone and in other similar zones around the world. This work represents the first attempt to use satellite data for a CDOM estimation in northern Patagonia, Chile. Considering there is no data of CDOM for such a long period in Chilean waters, neither *in situ* nor estimated, this study represents a major step towards increasing our understanding of water quality dynamics nearshore. Therefore, it would be advisable to generate a local algorithm using reflectance data. Extending data collection to all seasons and extending the spatial coverage to the entire Inner Sea of Chiloé will also bolster the development of a local algorithm. Finally, our results suggest that including other oceanographic and climatic parameters, in addition to land use change, would help to better understand the CDOM dynamics and the causes of its variations and degradation in the area.

4.7 References

1. Aguayo, M., Pauchard, A., Azócar, G., & Parra, O. (2009). Cambio del uso del suelo en el centro sur de Chile a fines del siglo XX: Entendiendo la dinámica espacial y temporal del paisaje. *Revista Chilena de Historia Natural*, 82(3), 361–374. <https://doi.org/10.4067/S0716-078X2009000300004>
2. Al-Kharusi, E. Said., Tenenbaum, D. E., Abdi, A. M., Kutser, T., Karlsson, J., Bergström, A.-K., & Berggren, M. (2020). Large-Scale Retrieval of Coloured Dissolved Organic Matter in Northern Lakes Using Sentinel-2 Data. *Remote Sensing 2020*, Vol. 12, Page 157, 12(1), 157. <https://doi.org/10.3390/RS12010157>
3. Alvarez-Garreton, C., Lara, A., Boisier, J. P., & Galleguillos, M. (2019). The Impacts of Native Forests and Forest Plantations on Water Supply in Chile. *Forests 2019*, Vol. 10, Page 473, 10(6), 473. <https://doi.org/10.3390/F10060473>
4. APHA. (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC, USA, 940. <https://doi.org/https://www.standardmethods.org/doi/book/10.2105/SMWW.2882>
5. Aurin, D. A., & Dierssen, H. M. (2012). Advantages and limitations of ocean color remote sensing in CDOM-dominated, mineral-rich coastal and estuarine waters. *Remote Sensing of Environment*, 125, 181–197. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2012.07.001>
6. Babin, M., Stramski, D., Ferrari, G. M., Claustre, H., Bricaud, A., Obolensky, G., & Hoepffner, N. (2003). Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 108(C7), 3211. <https://doi.org/10.1029/2001JC000882>
7. Bai, Y., Pan, D., Cai, W.-J., He, X., Wang, D., Tao, B., Zhu, Q., Bai, C., Pan, D., Cai, W.-J., He, X., Wang, D., Tao, B., & Zhu, Q. (2013). Remote sensing of salinity from satellite-derived CDOM in the Changjiang River dominated East China Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 118(1), 227–243. <https://doi.org/10.1029/2012JC008467>
8. Baker, A., & Spencer, R. G. M. (2004). Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *The Science of the Total Environment*, 333(1–3), 217–232. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2004.04.013>
9. Barnes, R. T., & Raymond, P. A. (2009). The contribution of agricultural and urban activities to inorganic carbon fluxes within temperate watersheds. *Chemical Geology*, 266(3–4), 318–327. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2009.06.018>
10. Behrenfeld, M. J., Westberry, T. K., Boss, E. S., O'Malley, R. T., Siegel, D. A., Wiggert, J. D., Franz, B. A., McClain, C. R., Feldman, G. C., Doney, S. C., Moore, J. K., Dall'Olmo, G., Milligan, A. J., Lima, I., & Mahowald, N. (2009). Satellite-detected fluorescence reveals global physiology of ocean phytoplankton. *Biogeosciences*, 6(5), 779–794. <https://doi.org/10.5194/BG-6-779-2009>
11. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile. (n.d.). *Biblioteca del Congreso Nacional de Chile - BCN. Territorial information of Chile, Mapoteca*. Retrieved January 14, 2020, from <https://www.bcn.cl/portal/>

12. Boening, C., Willis, J. K., Landerer, F. W., Nerem, R. S., & Fasullo, J. (2012). The 2011 La Niña: So strong, the oceans fell. *Geophysical Research Letters*, 39(19), 19602. <https://doi.org/10.1029/2012GL053055>
13. Boyd, P. W., Lennartz, S. T., Glover, D. M., & Doney, S. C. (2015). Biological ramifications of climate-change-mediated oceanic multi-stressors. *Nature Climate Change* 2014 5:1, 5(1), 71–79. <https://doi.org/10.1038/nclimate2441>
14. Brezonik, P. L., Olmanson, L. G., Finlay, J. C., & Bauer, M. E. (2015). Factors affecting the measurement of CDOM by remote sensing of optically complex inland waters. *Remote Sensing of Environment*, 157, 199–215. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2014.04.033>
15. Bricaud, A., Morel, A., & Prieur, L. (1981). Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains¹. *Limnology and Oceanography*, 26(1), 43–53. <https://doi.org/10.4319/LO.1981.26.1.0043>
16. Cai, W. J. (2011). Estuarine and Coastal Ocean Carbon Paradox: CO₂ Sinks or Sites of Terrestrial Carbon Incineration? *Annual Review of Marine Science*, 3(1), 123–145. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-MARINE-120709-142723>
17. Cao, F., Tzortziou, M., Hu, C., Mannino, A., Fichot, C. G., del Vecchio, R., Najjar, R. G., & Novak, M. (2018). Remote sensing retrievals of colored dissolved organic matter and dissolved organic carbon dynamics in North American estuaries and their margins. *Remote Sensing of Environment*, 205, 151–165. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2017.11.014>
18. Chen, C., He, X., Liu, Z., Sun, W., Dong, H., & Chu, Y. (2020). Analysis of regional economic development based on land use and land cover change information derived from Landsat imagery. *Scientific Reports* 2020 10:1, 10(1), 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69716-2>
19. Chen, J., Zhu, W. N., Tian, Y. Q., & Yu, Q. (2017). Estimation of Colored Dissolved Organic Matter from Landsat-8 Imagery for Complex Inland Water: Case Study of Lake Huron. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 55(4), 2201–2212. <https://doi.org/10.1109/TGRS.2016.2638828>
20. Chen, J., Zhu, W., Zheng, Y., Tian, Y. Q., & Yu, Q. (2019). Monitoring seasonal variations of colored dissolved organic matter for the Saginaw River based on Landsat-8 data. *Water Supply*, 19(1), 274–281. <https://doi.org/10.2166/WS.2018.077>
21. Chen, M., Li, C., Spencer, R. G. M., Maie, N., Hur, J., McKenna, A. M., & Yan, F. (2021). Climatic, land cover, and anthropogenic controls on dissolved organic matter quantity and quality from major alpine rivers across the Himalayan-Tibetan Plateau. *The Science of the Total Environment*, 754. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.142411>
22. Chuvieco, E. (1998). *Fundamentos de teledetección espacial* (Vol. 59, p. 135). Estudios Geográficos.
23. Chuvieco, E. (2010). *Teledetección ambiental: La observación de la Tierra desde el espacio* (p. 592). Editorial Ariel Colección Ariel Ciencia Nueva.
24. Clasing, E., Brey, T., Stead, R., Navarro, J., & Asencio, G. (1994). Population dynamics of *Venus antiqua* (Bivalvia: Veneracea) in the Bahía de Yaldad, Isla de Chiloé, Southern Chile. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 177(2), 171–186. [https://doi.org/10.1016/0022-0981\(94\)90235-6](https://doi.org/10.1016/0022-0981(94)90235-6)

25. Coble, P. G. (2007). Marine Optical Biogeochemistry: The Chemistry of Ocean Color. *Chemical Reviews*, 107(2), 402–418. <https://doi.org/10.1021/cr050350+>
26. Congedo, L. (2021). Semi-Automatic Classification Plugin: A Python tool for the download and processing of remote sensing images in QGIS. *Journal of Open Source Software*, 6(64), 3172. <https://doi.org/10.21105/JOSS.03172>
27. Corporación Nacional Forestal - Conaf / Universidad Austral de Chile - Uach. (2014). *INFORME FINAL “Monitoreo de cambios, corrección cartográfica y actualización del catastro de recursos Vegetacionales Nativos de la Región de Los Lagos.”* <https://doi.org/http://sit.conaf.cl>
28. Curra-Sánchez, E. D., Lara, C., Cornejo-D’Ottone, M., Nimptsch, J., Aguayo, M., Broitman, B. R., Saldías, G. S., & Vargas, C. A. (2022). Contrasting land-uses in two small river basins impact the colored dissolved organic matter concentration and carbonate system along a river-coastal ocean continuum. *Science of The Total Environment*, 806, 150435. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.150435>
29. Danhiez, F. P., Vantrepotte, V., Cauvin, A., Lebourg, E., & Loisel, H. (2017). Optical properties of chromophoric dissolved organic matter during a phytoplankton bloom. Implication for DOC estimates from CDOM absorption. *Limnology and Oceanography*, 62(4), 1409–1425. <https://doi.org/10.1002/LNO.10507>
30. Dávila, P. M., Figueroa, D., & Müller, E. (2002). Freshwater input into the coastal ocean and its relation with the salinity distribution off austral Chile (35–55°S). *Continental Shelf Research*, 22(3), 521–534. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(01\)00072-3](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(01)00072-3)
31. del Castillo, C. E., & Miller, R. L. (2008). On the use of ocean color remote sensing to measure the transport of dissolved organic carbon by the Mississippi River Plume. *Remote Sensing of Environment*, 112(3), 836–844. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2007.06.015>
32. Dirección General de Aguas. (n.d.). *Dirección General de Aguas (DGA) Chilean Ministry of Public Works. Hydro-meteorological information.* Retrieved March 10, 2021, from <https://dga.mop.gob.cl/Paginas/default.aspx>
33. Drozdova, A. N., Nedospasov, A. A., Lobus, N. v., Patsaeva, S. v., & Shchuka, S. A. (2021). CDOM Optical Properties and DOC Content in the Largest Mixing Zones of the Siberian Shelf Seas. *Remote Sensing 2021*, Vol. 13, Page 1145, 13(6), 1145. <https://doi.org/10.3390/RS13061145>
34. D’Sa, E. J., & Miller, R. L. (2003). Bio-optical properties in waters influenced by the Mississippi River during low flow conditions. *Remote Sensing of Environment*, 84(4), 538–549. [https://doi.org/10.1016/S0034-4257\(02\)00163-3](https://doi.org/10.1016/S0034-4257(02)00163-3)
35. FAO. (1996). *Forest resources assessment 1990. Survey of tropical forest cover and study of change processes.*
36. FAO. (2020). The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in action. *The State of World Fisheries and Aquaculture 2020*, 244. <https://doi.org/10.4060/CA9231EN>
37. Fasching, C., Behounek, B., Singer, G. A., & Battin, T. J. (2014). Microbial degradation of terrigenous dissolved organic matter and potential consequences for carbon cycling in brown-water streams. *Scientific Reports 2014* 4:1, 4(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep04981>

38. Fellman, J. B., Hood, E., & Spencer, R. G. M. (2010). Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography*, 55(6), 2452–2462. <https://doi.org/10.4319/LO.2010.55.6.2452>
39. Ficek, D., Zapadka, T., & Dera, J. (2011). Remote sensing reflectance of Pomeranian lakes and the Baltic. *Oceanologia*, 53(4), 959–970. <https://doi.org/10.5697/OC.53-4.959>
40. Fichot, C. G., & Benner, R. (2012). The spectral slope coefficient of chromophoric dissolved organic matter (S_{275–295}) as a tracer of terrigenous dissolved organic carbon in river-influenced ocean margins. *Limnology and Oceanography*, 57(5), 1453–1466. <https://doi.org/10.4319/LO.2012.57.5.1453>
41. Garcia, R. D., Diéguez, M. del C., Gereá, M., Garcia, P. E., & Reissig, M. (2018). Characterisation and reactivity continuum of dissolved organic matter in forested headwater catchments of Andean Patagonia. *Freshwater Biology*, 63(9), 1049–1062. <https://doi.org/10.1111/FWB.13114>
42. Gholizadeh, M. H., Melesse, A. M., & Reddi, L. (2016). A Comprehensive Review on Water Quality Parameters Estimation Using Remote Sensing Techniques. *Sensors 2016, Vol. 16, Page 1298*, 16(8), 1298. <https://doi.org/10.3390/S16081298>
43. Glukhovets, D., Kopelevich, O., Yushmanova, A., Vazyulya, S., Sheberstov, S., Karalli, P., & Sahling, I. (2020). Evaluation of the CDOM Absorption Coefficient in the Arctic Seas Based on Sentinel-3 OLCI Data. *Remote Sensing 2020, Vol. 12, Page 3210*, 12(19), 3210. <https://doi.org/10.3390/RS12193210>
44. González, H. E., Nimptsch, J., Giesecke, R., & Silva, N. (2019). Organic matter distribution, composition and its possible fate in the Chilean North-Patagonian estuarine system. *Science of The Total Environment*, 657, 1419–1431. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.11.445>
45. Goto, S., Tada, Y., Suzuki, K., & Yamashita, Y. (2017). Production and reutilization of fluorescent dissolved organic matter by a marine bacterial strain, *Alteromonas macleodii*. *Frontiers in Microbiology*, 8(MAR), 507. <https://doi.org/10.3389/FMICB.2017.00507/BIBTEX>
46. Griffin, C. G., Finlay, J. C., Brezonik, P. L., Olmanson, L., & Hozalski, R. M. (2018). Limitations on using CDOM as a proxy for DOC in temperate lakes. *Water Research*, 144, 719–727. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2018.08.007>
47. Griffin, C. G., Frey, K. E., Rogan, J., & Holmes, R. M. (2011). Spatial and interannual variability of dissolved organic matter in the Kolyma River, East Siberia, observed using satellite imagery. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 116(G3). <https://doi.org/10.1029/2010JG001634>
48. Grunert, B. K., Tzortziou, M., Neale, P., Menendez, A., & Hernes, P. (2021). DOM degradation by light and microbes along the Yukon River-coastal ocean continuum. *Scientific Reports 2021 11:1*, 11(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89327-9>
49. Guo, W., Yang, L., Yu, X., Zhai, W., & Hong, H. (2012). Photo-production of dissolved inorganic carbon from dissolved organic matter in contrasting coastal waters in the southwestern Taiwan Strait, China. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 24(7), 1181–1188. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60921-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60921-2)

50. Hao, S., Zhu, F., & Cui, Y. (2021). Land use and land cover change detection and spatial distribution on the Tibetan Plateau. *Scientific Reports* 2021 11:1, 11(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87215-w>
51. He, Q., Gao, L., Wang, Z., Tang, Y., Pan, B., & Li, M. (2021). Fluorescence characteristics of dissolved organic matter in several independent water bodies: possible sources and land-use effects. *Environmental Science and Pollution Research* 2021 28:25, 28(25), 33241–33253. <https://doi.org/10.1007/S11356-021-12972-0>
52. Helms, J. R., Stubbins, A., Ritchie, J. D., Minor, E. C., Kieber, D. J., & Mopper, K. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography*, 53(3), 955–969. <https://doi.org/10.4319/LO.2008.53.3.0955>
53. Hu, B., Wang, P., Qian, J., Wang, C., Zhang, N., & Cui, X. (2017). Characteristics, sources, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in large and shallow Hongze Lake, China. *Journal of Great Lakes Research*, 43(6), 1165–1172. <https://doi.org/10.1016/J.JGLR.2017.09.004>
54. Iriarte, J. L., González, H. E., Liu, K. K., Rivas, C., & Valenzuela, C. (2007). Spatial and temporal variability of chlorophyll and primary productivity in surface waters of southern Chile (41.5–43° S). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 74(3), 471–480. <https://doi.org/10.1016/J.ECSS.2007.05.015>
55. Iriarte, J. L., Pantoja, S., Daneri, G., Iriarte, J. L., Pantoja, S., & Daneri, G. (2014). Oceanographic Processes in Chilean Fjords of Patagonia: From small to large-scale studies. *Progress in Oceanography*, 129, 1–7. <https://doi.org/10.1016/J.POCEAN.2014.10.004>
56. Jiang, G., Ma, R., Duan, H., Loiselle, S. A., Xu, J., & Liu, D. (2014). Remote determination of chromophoric dissolved organic matter in lakes, China. <Http://Dx.Doi.Org/10.1080/17538947.2013.805261>, 7(11), 897–915. <https://doi.org/10.1080/17538947.2013.805261>
57. Kowalczyk, P., Cooper, W. J., Whitehead, R. F., Durako, M. J., & Sheldon, W. (2003). Characterization of CDOM in an organic-rich river and surrounding coastal ocean in the South Atlantic Bight. *Aquatic Sciences* 2003 65:4, 65(4), 384–401. <https://doi.org/10.1007/S00027-003-0678-1>
58. Kutser, T., Pierson, D. C., Kallio, K. Y., Reinart, A., & Sobek, S. (2005). Mapping lake CDOM by satellite remote sensing. *Remote Sensing of Environment*, 94(4), 535–540. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2004.11.009>
59. Kutser, T., Verpoorter, C., Paavel, B., & Tranvik, L. J. (2015). Estimating lake carbon fractions from remote sensing data. *Remote Sensing of Environment*, 157, 138–146. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2014.05.020>
60. Lapierre, J. F., Guillemette, F., Berggren, M., & del Giorgio, P. A. (2013). Increases in terrestrially derived carbon stimulate organic carbon processing and CO₂ emissions in boreal aquatic ecosystems. *Nature Communications* 2013 4:1, 4(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms3972>
61. Lara, C., Miranda, M., Montecino, V., & Iriarte, J. L. (2010). Chlorophyll-a MODIS mesoscale variability in the Inner Sea of Chiloé, Patagonia, Chile (41-43°S): Patches and Gradients? *Revista de Biología Marina y Oceanografía*, 45(2), 217–225. <https://doi.org/10.4067/S0718-19572010000200003>

62. Lara, C., Saldías, G. S., Paredes, A. L., Cazelles, B., & Broitman, B. R. (2018). Temporal Variability of MODIS Phenological Indices in the Temperate Rainforest of Northern Patagonia. *Remote Sensing* 2018, Vol. 10, Page 956, 10(6), 956. <https://doi.org/10.3390/RS10060956>
63. Lara, C., Saldías, G. S., Tapia, F. J., Iriarte, J. L., & Broitman, B. R. (2016). Interannual variability in temporal patterns of Chlorophyll-a and their potential influence on the supply of mussel larvae to inner waters in northern Patagonia (41–44°S). *Journal of Marine Systems*, 155, 11–18. <https://doi.org/10.1016/J.JMARSYS.2015.10.010>
64. León-Muñoz, J., Aguayo, R., Marcé, R., Catalán, N., Woelfl, S., Nimptsch, J., Arismendi, I., Contreras, C., Soto, D., & Miranda, A. (2021). Climate and Land Cover Trends Affecting Freshwater Inputs to a Fjord in Northwestern Patagonia. *Frontiers in Marine Science*, 8, 960. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2021.628454/BIBTEX>
65. López, E., Bocco, G., Mendoza, M., & Duhau, E. (2001). Predicting land-cover and land-use change in the urban fringe: A case in Morelia city, Mexico. *Landscape and Urban Planning*, 55(4), 271–285. [https://doi.org/10.1016/S0169-2046\(01\)00160-8](https://doi.org/10.1016/S0169-2046(01)00160-8)
66. Mannino, A., Novak, M. G., Hooker, S. B., Hyde, K., & Aurin, D. (2014). Algorithm development and validation of CDOM properties for estuarine and continental shelf waters along the northeastern U.S. coast. *Remote Sensing of Environment*, 152, 576–602. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2014.06.027>
67. Mannino, A., Russ, M. E., & Hooker, S. B. (2008). Algorithm development and validation for satellite-derived distributions of DOC and CDOM in the U.S. Middle Atlantic Bight. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 113(C7), 7051. <https://doi.org/10.1029/2007JC004493>
68. Massicotte, P., Asmala, E., Stedmon, C., & Markager, S. (2017). Global distribution of dissolved organic matter along the aquatic continuum: Across rivers, lakes and oceans. *The Science of the Total Environment*, 609, 180–191. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.07.076>
69. Miller, J. N. (1981). Correction of excitation and emission spectra. *Standards in Fluorescence Spectrometry*. Springer, Dordrecht, 49–67. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5902-6_7
70. Nelson, N. B., & Siegel, D. A. (2013). The Global Distribution and Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter. *Annual Review of Marine Science*, 5, 447–476. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-MARINE-120710-100751>
71. Nelson, N. B., Siegel, D. A., Carlson, C. A., & Swan, C. M. (2010). Tracing global biogeochemical cycles and meridional overturning circulation using chromophoric dissolved organic matter. *Geophysical Research Letters*, 37(3), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2009GL042325>
72. Nimptsch, J., Woelfl, S., Kronvang, B., Giesecke, R., González, H. E., Caputo, L., Gelbrecht, J., von Tuempling, W., & Graeber, D. (2014). Does filter type and pore size influence spectroscopic analysis of freshwater chromophoric DOM composition? *Limnologica*, 48, 57–64. <https://doi.org/10.1016/J.LIMNO.2014.06.003>
73. Nimptsch, J., Woelfl, S., Osorio, S., Valenzuela, J., Ebersbach, P., von Tuempling, W., Palma, R., Encina, F., Figueroa, D., Kamjunke, N., & Graeber, D. (2015). Tracing dissolved organic matter (DOM) from land-based aquaculture systems in North Patagonian streams. *The Science of the Total Environment*, 537, 129–138. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2015.07.160>

74. Ogallo, L., & Gbeckor-Kove, N. (1989). *Climate variations Drought and Desertification. Report of the CCL Reporteur on Drought and Desertification in Warm Climates to the Tenth session of the Commission for Climatology* (W.-No. 286 World Climate Programme/WCAP-7, Ed.). World Meteorological Organization (WMO). https://library.wmo.int/index.php?lvl=notice_display&id=11547#.YeM4kP7MLrc
75. Olmanson, L. G., Brezonik, P. L., Finlay, J. C., & Bauer, M. E. (2016). Comparison of Landsat 8 and Landsat 7 for regional measurements of CDOM and water clarity in lakes. *Remote Sensing of Environment*, 185, 119–128. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2016.01.007>
76. Olmanson, L. G., Page, B. P., Finlay, J. C., Brezonik, P. L., Bauer, M. E., Griffin, C. G., & Hozalski, R. M. (2020). Regional measurements and spatial/temporal analysis of CDOM in 10,000+ optically variable Minnesota lakes using Landsat 8 imagery. *Science of The Total Environment*, 724, 138141. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.138141>
77. Osburn, C. L., Boyd, T. J., Montgomery, M. T., Bianchi, T. S., Coffin, R. B., & Paerl, H. W. (2016). Optical proxies for terrestrial dissolved organic matter in estuaries and coastal waters. *Frontiers in Marine Science*, 2(JAN), 127. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2015.00127/BIBTEX>
78. Pantoja, S., Luis Iriarte, J., & Daneri, G. (2011). Oceanography of the Chilean Patagonia. *Continental Shelf Research*, 31(3–4), 149–153. <https://doi.org/10.1016/J.CSR.2010.10.013>
79. Peralta-Rivero, C., Torrico-Albino, J. C., Vos, V. A., Galindo-Mendoza, M. G., & Contreras-Servín, C. (2015). Rates of land cover changes and deforestation (1986-2011) in the municipality of Riberalta, Bolivian Amazon. *Ecología En Bolivia*, 50(2), 91–114. http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1605-25282015000200003&lng=es&nrm=iso&tlng=es
80. Pérez, C. A., DeGrandpre, M. D., Lagos, N. A., Saldías, G. S., Cascales, E. K., & Vargas, C. A. (2015). Influence of climate and land use in carbon biogeochemistry in lower reaches of rivers in central southern Chile: Implications for the carbonate system in river-influenced rocky shore environments. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 120(4), 673–692. <https://doi.org/10.1002/2014JG002699>
81. Pérez-Santos, I., Díaz, P. A., Silva, N., Garreaud, R., Montero, P., Henríquez-Castillo, C., Barrera, F., Linford, P., Amaya, C., Contreras, S., Aracena, C., Pinilla, E., Altamirano, R., Vallejos, L., Pavez, J., & Maulen, J. (2021). Oceanography time series reveals annual asynchrony input between oceanic and estuarine waters in Patagonian fjords. *Science of The Total Environment*, 798, 149241. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.149241>
82. Peters, N. E., & Meybeck, M. (2000). Water Quality Degradation Effects on Freshwater Availability: Impacts of Human Activities. *Water International*, 25(2), 185–193. <https://doi.org/10.1080/02508060008686817>
83. Pinilla, E., Soto, G., Soto-Riquelme, C., Venegas, O., Salas, P., Cortés, J., Moya, M., & Vergara, M. (2020). *Determinación de las Escalas de Intercambio de Agua en Fjords y Canales de la Región de los Lagos y Región de Aysén del General Carlos Ibáñez del Campo*. http://biblioteca.ifop.cl/exlibris/aleph/u23_1/adam_objects/ifp01/view/4/000037095.pdf
84. Ramajo, L., Osoreo, S. J., Lagos, N. A., Broitman, B. R., Navarro, J. M., Vargas, C. A., Manríquez, P. H., & Lardies, M. A. (2021). Estuarine conditions more than pH modulate the physiological flexibility of mussel *Perumytilus purpuratus* populations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 249, 107098. <https://doi.org/10.1016/J.ECSS.2020.107098>

85. Rochelle-Newall, E. J., & Fisher, T. R. (2002). Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay. *Marine Chemistry*, 77(1), 23–41. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(01\)00073-1](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(01)00073-1)
86. Roiha, T., Peura, S., Cusson, M., & Rautio, M. (2016). Allochthonous carbon is a major regulator to bacterial growth and community composition in subarctic freshwaters. *Scientific Reports* 2016 6:1, 6(1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep34456>
87. Salas, C., Donoso, P. J., Vargas, R., Arriagada, C. A., Pedraza, R., & Soto, D. P. (2016). The Forest Sector in Chile: An Overview and Current Challenges. *Journal of Forestry*, 114(5), 562–571. <https://doi.org/10.5849/JOF.14-062>
88. Saldías, G. S., Hernández, W., Lara, C., Muñoz, R., Rojas, C., Vásquez, S., Pérez-Santos, I., & Soto-Mardones, L. (2021). Seasonal Variability of SST Fronts in the Inner Sea of Chiloé and Its Adjacent Coastal Ocean, Northern Patagonia. *Remote Sensing* 2021, Vol. 13, Page 181, 13(2), 181. <https://doi.org/10.3390/RS13020181>
89. Saldías, G. S., & Lara, C. (2020). Satellite-derived sea surface temperature fronts in a river-influenced coastal upwelling area off central–southern Chile. *Regional Studies in Marine Science*, 37, 101322. <https://doi.org/10.1016/J.RSMA.2020.101322>
90. Saldías, G. S., Sobarzo, M., Largier, J., Moffat, C., & Letelier, R. (2012). Seasonal variability of turbid river plumes off central Chile based on high-resolution MODIS imagery. *Remote Sensing of Environment*, 123, 220–233. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2012.03.010>
91. Saldías, G. S., Sobarzo, M., & Quiñones, R. (2019). Freshwater structure and its seasonal variability off western Patagonia. *Progress in Oceanography*, 174, 143–153. <https://doi.org/10.1016/J.POCEAN.2018.10.014>
92. Sánchez-Pérez, E. D., Pujo-Pay, M., Ortega-Retuerta, E., Conan, P., Peters, F., & Marrasé, C. (2020). Mismatched dynamics of dissolved organic carbon and chromophoric dissolved organic matter in the coastal NW Mediterranean Sea. *Science of The Total Environment*, 746, 141190. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.141190>
93. SERNAPESCA - Servicio Nacional de Pesca y Acuicultura. (2018). *Anuario Estadístico de Pesca, 2018*. Ministerio de Economía, Fomento y Turismo. <http://www.sernapesca.cl/>
94. Shen, J., & Wang, H. v. (2007). Determining the age of water and long-term transport timescale of the Chesapeake Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 74(4), 585–598. <https://doi.org/10.1016/J.ECSS.2007.05.017>
95. Slonecker, E. T., Jones, D. K., & Pellerin, B. A. (2016). The new Landsat 8 potential for remote sensing of colored dissolved organic matter (CDOM). *Marine Pollution Bulletin*, 107(2), 518–527. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2016.02.076>
96. Stedmon, C. A., Markager, S., Søndergaard, M., Vang, T., Laubel, A., Borch, N. H., & Windelin, A. (2006). Dissolved organic matter (DOM) export to a temperate estuary: seasonal variations and implications of land use. *Estuaries and Coasts* 2006 29:3, 29(3), 388–400. <https://doi.org/10.1007/BF02784988>
97. Subiabre, A., & Rojas, C. (1994). *Geografía Física de la Región de Los Lagos* (Publicación N°4, p. 118). Ediciones Universidad Austral de Chile. Dirección de Investigación y Desarrollo.
98. Sun, X., Zhang, Y., Zhang, Y., Shi, K., Zhou, Y., & Li, N. (2021). Machine Learning Algorithms for Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) Estimation Based on Landsat 8 Images.

99. Swan, C. M., Nelson, N. B., Siegel, D. A., & Fields, E. A. (2013). A model for remote estimation of ultraviolet absorption by chromophoric dissolved organic matter based on the global distribution of spectral slope. *Remote Sensing of Environment*, 136, 277–285. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2013.05.009>
100. Tiwari, S. P., & Shanmugam, P. (2011). An optical model for the remote sensing of coloured dissolved organic matter in coastal/ocean waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 93(4), 396–402. <https://doi.org/10.1016/J.ECSS.2011.05.010>
101. Tzortziou, M., Osburn, C. L., & Neale, P. J. (2007). Photobleaching of Dissolved Organic Material from a Tidal Marsh-Estuarine System of the Chesapeake Bay†. *Photochemistry and Photobiology*, 83(4), 782–792. <https://doi.org/10.1111/J.1751-1097.2007.00142.X>
102. USGS Earth Explorer. (n.d.). *Data set images of Landsat 8 Collection Level-1*. Retrieved January 15, 2020, from <https://earthexplorer.usgs.gov/>
103. Valerio, A., Kampel, M., Vantrepotte, V., Ward, N. D., & Richey, J. E. (2021). Optical Classification of Lower Amazon Waters Based on In Situ Data and Sentinel-3 Ocean and Land Color Instrument Imagery. *Remote Sensing* 2021, Vol. 13, Page 3057, 13(16), 3057. <https://doi.org/10.3390/RS13163057>
104. Valerio, A., Kampel, M., Vantrepotte, V., Ward, N., Sawakuchi, H., Fernanda, D., Less, D., Diniz, J., Neu, V., Cunha, A., Krusche, A., & Richey, J. (2017). Assessment of remote sensing empirical algorithms to retrieve colored dissolved organic matter in the Lower Amazon River. In *Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto -SBSR* (p. 8).
105. Vantrepotte, V., Danhiez, F.-P., Loisel, H., Ouillon, S., Mériaux, X., Cauvin, A., & Dessailly, D. (2015). CDOM-DOC relationship in contrasted coastal waters: implication for DOC retrieval from ocean color remote sensing observation. *Optics Express*, 23(1), 33. <https://doi.org/10.1364/OE.23.000033>
106. Vargas, C. A., Lagos, N. A., Lardies, M. A., Duarte, C., Manríquez, P. H., Aguilera, V. M., Broitman, B., Widdicombe, S., & Dupont, S. (2017). Species-specific responses to ocean acidification should account for local adaptation and adaptive plasticity. *Nature Ecology & Evolution* 2017 1:4, 1(4), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41559-017-0084>
107. Vásquez, S. I., Belén De La Torre, M., Saldías, G. S., Montecinos, A., Lausch, A., Bumberger, J., & Oppelt, N. (2021). Meridional Changes in Satellite Chlorophyll and Fluorescence in Optically-Complex Coastal Waters of Northern Patagonia. *Remote Sensing* 2021, Vol. 13, Page 1026, 13(5), 1026. <https://doi.org/10.3390/RS13051026>
108. Villalobos, L., Parra, O., Grandjean, M., Jaque, E., Woelfl, S., & Campos, H. (2003). A study of the river basins and limnology of five humic lakes on Chiloé Island. *Revista Chilena de Historia Natural*, 76(4), 563–590. <https://doi.org/10.4067/S0716-078X2003000400003>
109. Wagner, S., Jaffé, R., Cawley, K., Dittmar, T., & Stubbins, A. (2015). Associations between the molecular and optical properties of dissolved organic matter in the Florida Everglades, a model coastal wetland system. *Frontiers in Chemistry*, 3(NOV), 66. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2015.00066/BIBTEX>

110. Wang, X., & Zhang, F. (2018). Effects of land use/cover on surface water pollution based on remote sensing and 3D-EEM fluorescence data in the Jinghe Oasis. *Scientific Reports* 2018 8:1, 8(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31265-0>
111. Ward, N. D., Bianchi, T. S., Medeiros, P. M., Seidel, M., Richey, J. E., Keil, R. G., & Sawakuchi, H. O. (2017). Where carbon goes when water flows: Carbon cycling across the aquatic continuum. *Frontiers in Marine Science*, 4, 7. <https://doi.org/10.3389/FMARS.2017.00007/BIBTEX>
112. Watanabe, F., Alcântara, E., Curtarelli, M., Kampel, M., & Stech, J. (2018). Landsat-based remote sensing of the colored dissolved organic matter absorption coefficient in a tropical oligotrophic reservoir. *Remote Sensing Applications: Society and Environment*, 9, 82–90. <https://doi.org/10.1016/J.RSASE.2017.12.004>
113. Williams, C. J., Yamashita, Y., Wilson, H. F., Jaffe, R., & Xenopoulos, M. A. (2010). Unraveling the role of land use and microbial activity in shaping dissolved organic matter characteristics in stream ecosystems. *Limnology and Oceanography*, 55(3), 1159–1171. <https://doi.org/10.4319/LO.2010.55.3.1159>
114. Wilson, H. F., & Xenopoulos, M. A. (2009). Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter. *Nature Geoscience* 2009 2:1, 2(1), 37–41. <https://doi.org/10.1038/ngeo391>
115. Wolter, K., & Timlin, M. S. (2011). El Niño/Southern Oscillation behaviour since 1871 as diagnosed in an extended multivariate ENSO index (MEI.ext). *International Journal of Climatology*, 31(7), 1074–1087. <https://doi.org/10.1002/JOC.2336>
116. Yévenes, M., Núñez-Acuña, G., Gallardo-Escárate, C., & Gajardo, G. (2021). Adaptive Differences in Gene Expression in Farm-Impacted Seedbeds of the Native Blue Mussel *Mytilus chilensis*. *Frontiers in Genetics*, 12, 799. <https://doi.org/10.3389/FGENE.2021.666539/BIBTEX>
117. Yin, H., Khamzina, A., Pflugmacher, D., & Martius, C. (2017). Forest cover mapping in post-Soviet Central Asia using multi-resolution remote sensing imagery. *Scientific Reports* 2017 7:1, 7(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01582-x>
118. Zhang, Y., Liu, M., Qin, B., & Feng, S. (2009). Photochemical degradation of chromophoric-dissolved organic matter exposed to simulated UV-B and natural solar radiation. *Hydrobiologia* 2009 627:1, 627(1), 159–168. <https://doi.org/10.1007/S10750-009-9722-Z>
119. Zhang, Y., Liu, X., Wang, M., & Qin, B. (2013). Compositional differences of chromophoric dissolved organic matter derived from phytoplankton and macrophytes. *Organic Geochemistry*, 55, 26–37. <https://doi.org/10.1016/J.ORGGEOCHEM.2012.11.007>
120. Zhang, Y., Zhou, L., Zhou, Y., Zhang, L., Yao, X., Shi, K., Jeppesen, E., Yu, Q., & Zhu, W. (2021). Chromophoric dissolved organic matter in inland waters: Present knowledge and future challenges. *Science of The Total Environment*, 759, 143550. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.143550>
121. Zhou, Y., Yao, X., Zhang, Y., Shi, K., Zhang, Y., Jeppesen, E., Gao, G., Zhu, G., & Qin, B. (2017). Potential rainfall-intensity and pH-driven shifts in the apparent fluorescent composition of dissolved organic matter in rainwater. *Environmental Pollution*, 224, 638–648. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.02.048>

122. Zhu, W., Huang, L., Sun, N., Chen, J., & Pang, S. (2020). Landsat 8-observed water quality and its coupled environmental factors for urban scenery lakes: A case study of West Lake. *Water Environment Research*, 92(2), 255–265. <https://doi.org/10.1002/WER.1240>
123. Zhu, W., Yu, Q., Tian, Y. Q., Becker, B. L., Zheng, T., & Carrick, H. J. (2014). An assessment of remote sensing algorithms for colored dissolved organic matter in complex freshwater environments. *Remote Sensing of Environment*, 140, 766–778. <https://doi.org/10.1016/J.RSE.2013.10.015>
124. Zhu, X., Miller, W. L., & Fichot, C. G. (2020). Simple Method to Determine the Apparent Quantum Yield Matrix of CDOM Photobleaching in Natural Waters. *Environmental Science & Technology*, 54(21), 14096–14106. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.0C03605>



CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN GENERAL

En las últimas décadas, y como consecuencia de las actividades humanas, ocurren un conjunto de cambios y transformaciones a gran escala y que afectan los procesos fundamentales que permiten el funcionamiento del planeta, entre ellos, los ciclos biogeoquímicos globales. Entre muchos de estos cambios y transformaciones, el cambio de uso de suelo en cuencas hidrográficas y su impacto en las zonas costeras de los continentes, se constituye como uno de gran relevancia a escala planetaria [27,29,245,246]. Junto a este problema, coexisten otros que también operan a escala global, como lo son el calentamiento y la acidificación de los océanos [62,129,153,166,168,169,171,202,247]. Todos ellos en su conjunto, generan impactos tanto a escala local, regional y global, modificando desde poblaciones, comunidades acuáticas, hasta ecosistemas completos y el bienestar humano que ellos proveen [137,248–250]. Los impactos a nivel global del cambio de uso de suelo en la biogeoquímica y la calidad del agua de los ríos, estuarios y zonas costeras [13,15,16,53,72,88,165,247,251], es un problema que preocupa a todo Chile, y en especial la Patagonia Chilena donde además de la agricultura y la ganadería, se desarrollan dos importantes actividades económicas, la acuicultura de mitílidos y la salmonicultura, de los que Chile es uno de los principales exportadores del mundo [55,57,176,222].

Debido a que la materia orgánica disuelta coloreada (CDOM por sus siglas en inglés) que llega a los estuarios y al océano costero a través de los ríos y el escurrimiento superficial, tiene una significativa componente terrestre y propiedades ópticas específicas (fracción fluorescentes del DOM), se convierte por lo tanto en

un excelente trazador y nexos para estudiar y monitorear la influencia de los cambios de uso de suelo [10,13,17,205,252] en las zonas costeras adyacentes. Además, su composición y los procesos en los que el CDOM interviene (i.e., fuente de CO_2 , fotodegradación, actividad bacteriana, limita la entrada de luz), pueden modificar o influir en la biogeoquímica y en especial el sistema de carbonatos (DIC , A_T , pH , pCO_2 , Ω_{Ar}) del continuo río-océano costero. En esta tesis doctoral se propuso comparar la disponibilidad y la composición de CDOM que dos cuencas con usos contrastantes aportan a la zona costera adyacente y los efectos que esto tiene sobre el sistema de carbonatos del agua y las posibles consecuencias para los organismos calcificadores (Artículo 1). Además, se probó un algoritmo satelital para la estimación de CDOM a través de las imágenes Landsat para observar y monitorear la dinámica de este en ambas zonas costeras y compararlo con otros parámetros ambientales (ejemplo: precipitación, temperatura superficial del mar, Chla , radiación instantánea fotosintéticamente activa - $i\text{PAR}$, altura de la línea de fluorescencia normalizada - $n\text{FLH}$) en el agua y el cambio de uso del suelo de las cuencas en un período de 18 años (Artículo 2). Por lo tanto, el presente estudio constituyó una primera aproximación para evaluar la influencia de usos de suelo contrastantes en la concentración de CDOM y los componentes de $f\text{DOM}$ en el río y en la zona costera adyacente, y su influencia en el sistema de carbonatos del agua, ya que no hay suficientes investigaciones en el continuo río-océano de Chile y específicamente de la Patagonia Norte.

A continuación, discutimos los principales resultados obtenidos.

5.1 Distribución del CDOM a lo largo del continuo río-océano costero adyacente a las cuencas con usos de suelo contrastantes

El uso de suelo en las cuencas hidrográficas constituye uno de los factores claves en la exportación de materia orgánica terrestre a los sistemas fluviales y a las zonas costeras adyacentes [17,85,95,146]. También se plantea que el cambio de uso de suelo de las cuencas en sinergia con el déficit hídrico en la última década afecta tanto a la disponibilidad como a la calidad del material que se exporta a la zona marino-costera y esto a su vez puede influir en la comunidad de zooplancton y en los niveles tróficos superiores (Artículo 3 en proceso). Durante las campañas de muestreo se observó que la zona de Yaldad donde el uso de bosque nativo predominó en un 82% de la superficie, la disponibilidad de CDOM y μ DOM fue mayor que en la zona de Colu donde el uso predominante era los pastos-agricultura (34%) y los matorrales (38%) (Anexo 6, Artículo 2). Se esperaba que la cuenca con mayor intervención humana (i.e., Zona de Colu) tuviera una mayor disponibilidad de CDOM en la zona costera adyacente, sin embargo, las mediciones *in situ* mostraron lo contrario, siendo las estaciones de muestreo de Yaldad las que manifestaron mayor disponibilidad de CDOM. Estas diferencias podrían deberse en gran parte a los contrastantes usos de suelo en dichas cuencas. Debido a que es bien conocido que las fuentes alóctonas de CDOM al océano costero, provienen principalmente de la degradación de la vegetación terrestre (por ejemplo, bosques nativos, humedales y matorrales) y de la materia orgánica del suelo de las cuencas hidrográficas tributarias [2,102,104,111,253]. Esta materia orgánica disuelta alóctona está constituida por una mezcla compleja de compuestos de mayor peso molecular, aromaticidad y más refractario (por ejemplo, ácidos húmicos UVC y UVA, fúlvicos,

lignina y taninos) [3,15,17,85,86,112,121]. En este sentido, la cuenca de Yaldad con cerca del 82% de su superficie cubierta de bosque nativo, una concentración de CDOM cuatro veces más que la cuenca con predominio de pradera-agricultura (34%) y matorral (38%) (i.e., Cuenca de Colu). Además, a lo largo del continuo río-océano se observó que las concentraciones de CDOM y de los componentes de $fDOM$ variaban en su concentración, algo típicamente observado por otros autores para diferentes interfases río-océano costero, en diferentes regiones geográficas [106,111,146,254]. Las mayores concentraciones de componentes de $fDOM$ similares a los ácidos fúlvicos y húmicos (UVC y UVA) se observaron en la estación de río de ambas cuencas y en la zona costera adyacente de la Bahía de Yaldad. Lo anterior, puede estar asociado a los procesos de degradación y transformaciones (por ejemplo, foto blanqueamiento, el consumo y producción microbiana, la mineralización, degradación química, la sedimentación, floculación y producción por organismos fotosintéticos) que sufre el CDOM y los componentes del $fDOM$ alóctono a lo largo del continuo río-océano costero adyacente [15,19,86,106,146,255]. Estos procesos operan activamente para disminuir el peso molecular de la materia orgánica y posteriormente su reactividad a lo largo del río-estuario-zona costera [19,106,146,256] (Artículo 1).

Los análisis de las pendientes espectrales y la relación entre ellas ratifican lo antes mencionado, ya que, son un indicador potencial de la degradación, el peso molecular y el origen de la CDOM en ambientes acuáticos [8,11,20]. De acuerdo con los análisis de las pendientes espectrales obtenidas *in situ*, la zona costera de Colu se caracterizó por valores más altos de las pendiente S275-295 y S300-350,

lo que sugiere una disminución de la aromaticidad y del peso molecular, consistente con una mayor degradación fotoquímica y microbiana de la CDOM terrestre durante su transporte al océano costero [8,10,11,15,19,21,146,148,257,258]. Por otra parte, en la Bahía de Yaldad la degradación del CDOM fue menor, evidenciándose en altos valores de ácidos similares a los húmicos en las estaciones con mayor influencia marina, comparadas con las de Colu (Artículo 1). En ese sentido, un patrón característico asociado al uso de pradera-agricultura a lo largo de cuencas hidrográficas, es el aporte de fertilizantes y agroquímicos a la zona fluvial y costera [9,10,23,145,204]. Según las investigaciones de Barnes y Raymond (2009), Fasching et al. (2014), Fellman et al. (2010), He et al. (2021), Roiha et al. (2016), Williams et al. (2010) y Wilson y Xenopoulos (2009) [3,9,10,15,19,23,145], el desarrollo de las actividades agrícolas y el uso urbano contribuyen en gran medida, a que la CDOM sea menos aromática y más fácilmente degradada por las bacterias, lo que aumenta la abundancia bacteriana en los ecosistemas acuáticos adyacentes. De hecho, según Curra-Sánchez et al. [259] la abundancia bacteriana observada en su estudio (Anexo 9, Artículo 1) fue mayor en la zona costera de Colu que en la Bahía de Yaldad. Es relevante en ese sentido considerar la importancia de los tiempos de residencia de los cuerpos de agua en la degradación de la materia orgánica disuelta. Los trabajos de Grunert et al. y Shen & Wang [260,261] sugieren que el tiempo de residencia o de renovación de un cuerpo de agua, puede influir significativamente en la permanencia, el transporte y la degradación de la materia orgánica disuelta y por tanto en el CDOM. En base a la simulación del modelo MIKE-3 para el ISC, (www.chonos.ifop.cl), el tiempo de residencia promedio del cuerpo de agua en la zona costera de Colu está entre los 250-300 días, mientras que para la

zona costera de Bahía Yaldad, estos tiempos son más reducidos, alcanzando sólo los 50 a 80 días, favoreciendo procesos de degradación, por la acción prolongada de la actividad bacteriana y el foto-blanqueamiento favoreciendo (Artículo 2). Se han observado resultados similares en otros ecosistemas acuáticos, en los que el uso del suelo influye en la cantidad y el tipo de CDOM que entra en los cuerpos de agua, lo que a su vez influye en la comunidad y la abundancia de bacterias que degradan el CDOM y aumenta el CO₂ biodisponible [4,6,19,104].

En la Bahía de Yaldad la S275-295 fue menor, el CDOM *in situ*, tuvo mayor peso molecular y aromaticidad (mayor contenido en lignina, ácido fúlvico y húmico), lo que implica un menor grado de degradación, y la cuenca contribuyente está menos intervenida por acciones antropogénicas, siendo dominada en gran proporción por el bosque nativo. En general, esto implica que los CDOM autóctonos *in situ* procede mayormente del material forestal [3,8,10,110]. Los resultados son comparables con otros estudios [3,10,110,111] que observaron que, en áreas dominadas por bosques y humedales, el CDOM presentaba una composición más aromática con compuestos húmicos y fúlvicos. Por lo tanto, podemos inferir que la de degradación y el tiempo de exposición de la CDOM son menores en la bahía de Yaldad que en la zona costera de Colu.

Por otro lado, el origen autóctono del CDOM y *f*DOM es el resultado de la degradación de la materia orgánica producida *in situ* por los organismos vivientes (e.g., exudado del fitoplancton, degradación microbiana) y está constituido principalmente por compuestos lábiles (similares a las proteínas y tirosina), que son rápidamente mineralizados por las bacterias y otros heterótrofos acuáticos,

liberando así nutrientes inorgánicos utilizables por otros miembros de la red microbiana [10,22,255,256]. En consecuencia, nuestros resultados sugieren que en las estaciones con influencia más marinas las concentraciones similares a las proteínas y tirosinas podrían ser el resultado de la producción fito-planctónica autóctona que ocurre en esta zona, y que se evidenció además por altas concentraciones de clorofila, especialmente en la zona costera de Colu ($\sim 3\mu\text{g L}^{-1}$) y de nutrientes (Anexo 10, Figura 2 del artículo 1). Estos resultados además se ajustan a los observados por Nimptsch *et al.* y González *et al.* [22,231] en el mar interior de Chiloé y la Patagonia norte, en los cuales reportaron que sustancias autóctonas similares a la tirosina fueron principalmente el resultado del metabolismo bacteriano y el exudado de los productores primarios.

Para entender mejor la dinámica del CDOM, su tendencia y la influencia que otros factores ambientales (precipitación, radiación entre otros) pueden tener, además del cambio de uso de suelo, se empleó la teledetección satelital.

5.2 Teledetección de CDOM en regiones costeras

El desarrollo de un algoritmo local no fue posible por la ausencia de datos de reflectancia *in situ*. Por lo tanto, se probaron y aplicaron nueve algoritmos de la bibliografía (Anexo 3, Artículo 2) a las imágenes satelitales obtenidas para las campañas de verano y primavera austral del año 2019, se extrajeron los valores de CDOM estimado y se compararon con los datos de CDOM *in situ* y mediante una regresión lineal. El mejor ajuste estadístico lo obtuvo el algoritmo M14 [47] que ha sido aplicado por su autor para áreas ópticamente complejas (océano costero, estuario y bahía) (Anexo 3, Figura 2 del artículo 2). La aplicación del algoritmo M14

dio como resultado un alto rendimiento para estimar el CDOM (CDOM_{est}) en ambas zonas de estudio, con el mejor ajuste durante la primavera austral (Figura 2 del artículo 2), lo que puede ser resultado del régimen pluvial que aumenta la escorrentía superficial hacia el río y la zona costera durante el invierno y el inicio de la primavera en los ríos del norte de la Patagonia [61,237,257,262–264]. A pesar de que el ajuste fue mejor para la primavera, el algoritmo se aplicó al verano austral porque permitió una serie de temporal más larga al haber mayor número de imágenes disponibles con 0% de cobertura nubosa para las dos zonas de estudio en esta fecha (Artículo 2).

Algunas de las principales ventajas que se aprovecharon a través del uso de algoritmos satelitales empíricos para la estimación de CDOM acoplado a los métodos tradicionales de espectrofotometría en laboratorio son: (1) el análisis y comparación de series temporales más largos; (2) monitoreo de zonas más extensas o de difícil acceso, como nuestro caso [3,21,33–36,189,196,251], (3) se pueden superponer o combinar análisis de CDOM_{est} con otras variables ambientales que también se pueden estimar por satélite, para observar las interacciones y la influencia en el tiempo y el espacio, de estos sobre disponibilidad y comportamiento del CDOM [33–36,45,196,251] (Artículo 2).

5.3 Factores ambientales que influyen en la CDOM en la zona costera

A lo largo de la serie temporal se observaron fluctuaciones en los valores de CDOM estimado y una tendencia creciente para ambas zonas (Figura 3 del artículo 2). También se observó que hubo años donde el CDOM_{est}, fue mayor en la zona de

Colu que en Yaldad (Artículo 2). Aunque son muchos los factores que pueden influir, algunos de los cuales se tuvo en cuenta durante el análisis (e.g., clorofila-a, precipitación, iPAR). El cambio de uso de suelo según el análisis de correlación (Figura 6 del artículo 2) fue de los factores que más influyó en la disponibilidad de CDOM a lo largo de los años, debido en gran parte a la composición del CDOM y su degradabilidad [10,19,26,204] (Artículo 2). Hay que mencionar que otros factores como las condiciones oceanográficas de la región también pueden estar influyendo en la dinámica del CDOM en el océano costero [10,17,19,95,146].

De acuerdo con las observaciones, la actividad biológica (e.g., Chla y nFLH) mostró valores elevados a lo largo de la serie en la zona costera de Colu en la parte norte del Mar Interior de Chiloé (ISC), mientras que en Bahía Yaldad los valores fueron menores (Anexos 4 y 5, Artículo 1). Nuestros patrones temporales son comparables con otros estudios [237,238,265–267] que muestran un patrón estacional, durante la primavera-verano austral y el otoño, las concentraciones de clorofila son altas en el sector al norte de Islas Desertores en el ISC (zona costera de Colu), en comparación con el sector al sur de Islas Desertores (Bahía de la Yaldad) (Artículo 2). Esto sugiere que parte de la composición de CDOM en la zona de Colu tiene un origen autóctono derivado del fitoplancton [22,268] (Artículo 2). Sin embargo, CDOM_{est} en las zonas de estudio, para los últimos 18 años es un primer intento de entender la variabilidad pasada, ya que no hay información de series temporales para comparar empíricamente las áreas de estudio (2001 a 2011 y 2013 a 2020) (Artículo 2).

5.4 Influencia del CDOM fluvial y los componentes del fDOM en la química de los carbonatos de la zona costera adyacente

En el norte de la Patagonia, y en especial en la isla de Chiloé, el régimen de precipitaciones junto con las características litológicas, y la influencia de las actividades antropogénicas, determinan el aporte fluvial de nutrientes y carbono inorgánico a las zonas costeras adyacentes [74,269–271].

En este estudio, las mayores concentraciones de fosfato y nitrato+nitrato se registraron en el continuo río-océano costero de Colu, donde el uso del suelo estaba dominado por actividades antropogénicas. Resultados similares de diferentes sistemas fluviales han mostrado que los usos urbanos y de praderas (agrícolas y ganaderos) en las cuencas contribuyen significativamente a la exportación de fósforo y nitrógeno del río al estuario, y luego, a las aguas costeras adyacentes [75,116,118–120,145,204]. Según el informe estadístico “Alimentación Y Agricultura Mundial” [272] aproximadamente diez mil toneladas de pesticidas y un millón de toneladas de fertilizantes inorgánicos (nutrientes: nitrógeno total 235689.85 toneladas, Fertilizantes fosfatados 124649.89 toneladas, potasa (K_2O) 99900 toneladas) fueron usados en Chile en el año 2019 para la agricultura, coincidiendo con nuestro año de muestreo. Por el contrario, en el río y la Bahía de Yaldad, las concentraciones de nutrientes fueron significativamente menores teniendo en cuenta que se trata de una zona más prístina, con un importante aporte de cubierta forestal autóctona (Anexo 10, Figura 2 del artículo 1).

Por otro lado, los subsidios terrestres de sílice y carbono inorgánico a las aguas fluviales suelen estar influenciados por los regímenes de meteorización dominantes

(e.g., meteorización de silicatos frente a carbonatos) [273–277], y la precipitación (lixiviación de la roca) [276–279]. No obstante, también puede verse modificado por el cambio de usos del suelo [273,279–281]. Diferentes autores han demostrado la importancia del afloramiento y la meteorización de las rocas silicatadas para la captación de CO₂ atmosférico, la liberación de DIC y la exportación de alcalinidad desde los ríos al mar adyacente [114,273,278]. En cuanto al carbono inorgánico, Barnes y Raymond [145] realizaron un estudio similar en pequeñas cuencas con diferentes usos del suelo, y con características hidrológicas similares a las de nuestra zona de estudio. Estos autores observaron que las cuencas con uso agrícola exportaban aproximadamente 3,9 veces más DIC que las cuencas forestales, como resultado de la aceleración de la meteorización química de la roca y de las adiciones de fertilizantes y estiércol (Artículo 1). En el área de estudio, las concentraciones de DIC en la cuenca del río Colu fueron, en promedio, diez veces mayores que en la cuenca del río Yaldad, cuyo uso del suelo predominante estaba asociado a praderas y bosque nativo, respectivamente (Figura 4 del artículo 1).

La entrada de materia orgánica disuelta como consecuencia de perturbaciones antropogénicas a cualquier ecosistema acuático juega un papel importante en la biogeoquímica del sistema (e.g., alteraciones en el flujo CO₂, eutrofización, acidificación) [26,85,137,282,283]. Sin embargo, hay escasos reportes y en especial para Chile y las zonas de estudio, no hay ninguna información sobre la influencia que la concentración del DOM cromofórico (CDOM) y fluorescente (*f*DOM) de origen alóctono puede tener sobre el sistema de carbonatos (pH, A_T, pCO₂, DIC, Ω_{Ar}) en la zona costera adyacente. Según nuestros resultados, el uso de suelo en nuestras

cuencas hidrográficas influyó en las concentraciones de CDOM y *f*DOM entre ambos ríos y a la zona costera adyacente. Es más, también observamos evidencias preliminares sobre la influencia e impactos que estos compuestos (CDOM y *f*DOM), pueden tener sobre los parámetros del sistema de carbonatos (A_T , DIC y Ω_{Ar}) en el agua superficial de las zonas de estudio (Artículo 1).

En este estudio se observó una fuerte y significativa correlación negativa (Figura 3 del artículo 1) entre el CDOM, los ácidos húmicos (UVC y UVA), los ácidos fúlvicos y las tirosinas con los parámetros del sistema de carbonato (A_T , DIC y Ω_{Ar}). De hecho, los resultados mostraron que el A_T y el DIC eran más bajos en la zona costera de la bahía de Yaldad, especialmente durante la primavera, cuando se observó una alta concentración de CDOM y *f*DOM en la zona influenciada por el río (artículo 1 figura 5b). Además, la baja saturación de $CaCO_3$ en las aguas superficiales de la zona de Yaldad influenciada por el río evidenció el impacto de las fuentes fluviales en la química de los carbonatos de la zona costera (expuesto en el artículo 1).

Los procesos de re-mineralización y degradación bacteriana y foto-blanqueamiento que el CDOM sufre a lo largo del continuo río-océano costero [8,20] contribuyen a al pool de CO_2 y DIC, y pueden bajar el pH y la capacidad buffer del agua [10,13,15,19,110,254]. Nuestros resultados revelaron que la cuenca del Río Yaldad en la que predomina de cobertura de bosque nativo presentó los valores más altos de CDOM y *f*DOM (Figure 6 del artículo 1), mientras que los valores del sistema de carbonato fueron relativamente bajos (A_T , DIC y Ω_{Ar}) (Figuras 5 y 6 del artículo 1), en comparación con lo observado para la cuenca con predominio de praderas, y

donde la concentración de CDOM fue más baja y los valores de Ω_{Ar} , A_T , DIC fueron más altos. Resultados similares para las estaciones con influencia más marina, fueron reportados para el mar interior de Chiloé, donde observaron que la entrada de material alóctono no sólo aumenta las concentraciones de carbono orgánico disuelta y particulada [22,76,270] sino que también afectó a parámetros como el pH del agua de mar [270].

Se hubiera esperado que la zona con más influencia antropogénicas (e.g., agricultura-ganadería-urbano) influyera más en los parámetros del sistema de carbonatos (bajo pH/alto pCO_2) del agua asociado a dichas actividades, como han mostrado diferentes trabajos [6,72,210,284]. Sin embargo, al contrario de lo esperado, nuestros resultados evidenciaron que los bosques nativos a lo largo del continuo río-zona costera pueden dar lugar a una alta concentración CDOM y $fDOM$, que a su vez pueden determinar un alto pCO_2 producto de la mayor producción y respiración bacteriana de este material de origen terrestre, y que a su vez trae como consecuencia indirecta y un menor nivel de saturación de carbonato de calcio (Ω_{Ar}) en el agua superficial de la zona costera influenciada por este río (Figura 6b del artículo 1). Estos procesos podrían verse reforzados durante algunos meses/períodos del año (por ejemplo, mayores precipitaciones), donde podría ser tan significativos como el metabolismo local impulsado por la producción primaria autóctona y la respiración, debido a un aumento en la concentración de CDOM superficial alóctono. Aunque los resultados son preliminares sugieren que los usos de suelo contrastante y los procesos de degradación físico-químicos que actuaron sobre el CDOM y los componentes del $fDOM$ pueden impactar los parámetros del

sistema de carbonato en el agua superficial de la zona costera adyacente [10,15,94,95,255,256,284] (Artículo 1).

5.5 Implicancias de los aportes de CDOM fluvial para la actividad mitilicultora en el sur de Chile

Una de las principales actividades socioeconómicas del norte de la Patagonia es el cultivo de *Mytilus chilensis* (*Mytilidae*, *Rafinesque*, 1815), actividad en la que Chile se encuentra entre los cinco primeros del mundo [57]. La mayoría de los sistemas de cultivo de mejillones en la región se encuentran en bahías influenciadas por los ríos, como las que se encuentran en la Bahía de Yaldad, donde la mayoría de las estaciones de muestreo coincidieron con “las cuelgas” o cultivos de mitílidos (Figura 1e del artículo 1). Como se discutió en la sección anterior, la cobertura de bosques nativos en la cuenca de Yaldad determinó una alta concentración de CDOM y fDOM a lo largo del continuo río-oceano costero, que a su vez podría determinar ocasionalmente aguas subsaturadas de CaCO_3 ($\Omega_{\text{Ar}} < 1$) y alto $p\text{CO}_2$. Diferentes estudios experimentales han demostrado el impacto negativo de las aguas con alto $p\text{CO}_2$ / bajo Ω_{Ar} sobre la fisiología de los mitílidos [170,173,174,285–287]. En tales condiciones, la calcificación biogénica, el crecimiento, la supervivencia, la respuesta inmune y otros procesos pueden verse afectados [172,173,175,176,288].

Estudios anteriores sobre *M. chilensis* de Navarro y colaboradores (2013, 2016) [151,170] han reportado el impacto negativo de las condiciones de alto $p\text{CO}_2$ sobre las tasas de crecimiento, una de las medidas más sensibles del estrés, que también se considera un parámetro adecuado para medir los efectos sobre la adaptabilidad [289]. Sin embargo, la exposición a eventos episódicos de alto CDOM/ fDOM , y alto

$p\text{CO}_2$ también podría impulsar la adaptación local en dichas poblaciones de mejillones al compensarse con alta disponibilidad de alimento y/o concentración de seston en esta zona influenciada por el río, como se evidencia por la alta concentración de Chla (Figura 2 del artículo 1). Esta condición de mayor oferta de alimento, podría conferirles a estos organismos un cierto grado de mayor tolerancia a tales condiciones estresantes, como evidenciado en algunos estudios [170,171]. Los estudios sobre la adaptación y la plasticidad adaptativa de los organismos a los estresores ambientales en diferentes ecosistemas acuáticos se han intensificado debido al cambio climático y al incremento de los problemas ambientales (e.g., la acidificación de los océanos, aumento de la temperatura). Estos estudios plantean que los organismos desarrollan adaptaciones ante estresores ambientales como alto $p\text{CO}_2$ / bajo Ω_{Ar} y pH. Por ejemplo, (1) la plasticidad de la alimentación reduce la vulnerabilidad de los herbívoros a alto $p\text{CO}_2$ y temperatura [290]; (2) altos umbrales de tolerancia al agua de mar acidificada y subsaturada en la que se mantiene el crecimiento larvario [286] y (3) tolerancia a alto $p\text{CO}_2$ ambiental cuando el suministro de alimentos es abundante [285] (Artículo 1).

En este contexto, nuestros resultados son muy valiosos en el marco de la planificación territorial estratégica de esta área geográfica, así como en la planificación espacial marina y de la acuicultura, especialmente a la hora de considerar las áreas actuales y/o futuras para la actividad de cultivo de mitílidos en esta y otras zonas costeras similares en todo el mundo. Además, nuestros resultados probaron que el CDOM es un excelente indicador, trazador y nexo entre los ecosistemas terrestres y acuáticos, ya que permite el estudio y seguimiento de

la influencia de determinados problemas ambientales, como el cambio de uso del suelo, en la biogeoquímica del continuo río-océano costero. Debido a que, entre otras ventajas, las propiedades ópticas del CDOM facilitan el desarrollo de algoritmos satelitales que, validados con mediciones *in situ*, permiten el seguimiento de la CDOM y el análisis de sus interacciones con otras variables ambientales, a mayor escala, en zonas remotas y durante largos períodos de tiempo.



CONCLUSIONES

1. En resumen, según los resultados obtenidos en la investigación, la **Hipótesis 1** que plantea que “los usos contrastantes del suelo en diferentes cuencas hidrográficas, una con mayor intervención humana (antropizada) y la otra con menos, se verán reflejados en diferencias en la disponibilidad de la Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) que la escorrentía superficial lleva a la zona costera” **se cumple**, lo anterior dado que se demostró que los usos de suelo afectan la disponibilidad y también la composición del CDOM/ɒDOM en el continuo río-océano costero aportado por la cuenca fluvial. Sin embargo, otros factores, tales como: la precipitación, la radicación (iPAR), la clorofila-a y la temperatura superficial del mar pueden influenciar en la cantidad de este material que llega a la zona costera. El cambio de uso de suelo, como un determinante en afectar la magnitud de estos flujos, también influyó en la composición, degradación y peso molecular del CDOM en el agua. Como se observó en el año que se realizaron las campañas de muestreo la disponibilidad de CDOM fue mayor en la Bahía de Yaldad donde predominó el bosque nativo en la cuenca fluvial aportante. Sin embargo, en la serie temporal pudimos observar que la disponibilidad de CDOM estimado a partir del algoritmo satelitales, alternaban entre una zona y otra, dependiendo de los factores antes mencionados, aunque la tendencia en ambas áreas de estudio fue a aumentar.
2. El estudio demostró que el uso de suelo y el cambio de uso de suelo son los principales factores, entre todos los analizados, que influyen en la

disponibilidad de CDOMest. Las asociaciones empíricas mostraron que el uso del suelo predominante en la cuenca tiene una relación significativa con el CDOMest que llega a la zona costera. Sin embargo, también debemos considerar que las condiciones oceanográficas a lo largo del Mar Interior de Chiloé jugaron un rol importante en la variabilidad del CDOMest y deben ser consideradas en mayor profundidad en futuros trabajos, así como eventos extremos como incendios forestales, floraciones algales o eventos climáticos. Se demostró la necesidad de continuar el estudio de las interacciones tierra-océano, que no sólo se ven afectadas por el cambio climático sino también por el intenso desarrollo de la actividad antropogénica (por ejemplo, el cambio de la cubierta del suelo).

3. La **Hipótesis 2** propone que “la disponibilidad de Materia Orgánica Disuelta Coloreada (CDOM) que llega por escorrentía superficial impacta el sistema de carbonato de la zona costera” **se cumple parcialmente** dado que se observó una fuerte correlación negativa entre el CDOM y los componentes de fDOM con Ω_{Ar} , A_T , DIC, estos dos últimos podría haber sido influenciado a través de la covariación con la salinidad, ya que el agua dulce se diluye gradualmente en el océano costero. Sin embargo, no se observó una clara relación con todos los parámetros del sistema de carbonatos, por ejemplo, con el pH y el pCO_2 , por tanto, no se puede aceptar completamente la hipótesis. Aunque si ocurrió lo que se esperaba, la zona costera con mayor disponibilidad de CDOM/fDOM tenía valores altos de pCO_2 y bajo Ω_{Ar} , también se esperaba que el pH fuera bajo y el DIC alto, pero no ocurrió así, se infiere que el tiempo de degradación sea un factor importante. En general,

los resultados sugieren una primera aproximación que la disponibilidad de CDOM/fDOM pueden influir en la química de los carbonatos de las aguas costeras adyacentes, con posibles implicaciones para el desarrollo de la actividad mitocultora local. También es cierto que se necesitaría monitorear esta relación entre el CDOM y el sistema de carbonato para todas las estaciones del año, e incluir otros parámetros como la litología, las precipitaciones, las condiciones oceanográficas (e.g., marea, corriente, tiempo de permanencia del agua) entre otros, para comprobar si esta dinámica se comporta así durante todo el año o en épocas y condiciones específicas.

4. La investigación también confirmó que los algoritmos de satélite existentes en la literatura son una excelente alternativa para extraer los valores CDOM_{est} de las imágenes de satélite cuando no se ha desarrollado un algoritmo local. El uso del CDOM como indicador y nexo de la relación entre tierra- océano costero combinado con la teledetección para la estimación y monitoreo de este parámetro marca una diferencia en los estudios biogeoquímicos. El procesamiento de los datos nos permite estimar series temporales y evaluar las variaciones espacio-temporales de la CDOM teniendo en cuenta las características de zonas de estudio y comparar los datos estimados frente a los datos *in situ*. También permite aplicarlo a zonas remotas, más amplias y por períodos de tiempo largos sin necesidad de ir con frecuencia al terreno, sólo ir en fechas o épocas del año necesarias para validar y calibrar el algoritmo satelital.

5. La tendencia al aumento de la disponibilidad de CDOM en ambas zonas de estudio, puede tener implicaciones para los ciclos biogeoquímicos, el sistema de carbonatos, entre otros procesos, con implicaciones para la acuicultura en la zona. Los resultados demuestran la necesidad de continuar el estudio de las interacciones tierra-océano, que no sólo se ven afectadas por el cambio climático sino también por el intenso desarrollo de la actividad antropogénica.



REFERENCIAS

1. Bricaud, A.; Morel, A.; Prieur, L. Absorption by Dissolved Organic Matter of the Sea (Yellow Substance) in the UV and Visible Domains¹. *Limnology and Oceanography* **1981**, *26*, 43–53, doi:10.4319/LO.1981.26.1.0043.
2. Coble, P.G. Marine Optical Biogeochemistry: The Chemistry of Ocean Color. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 402–418, doi:10.1021/cr050350+.
3. Fellman, J.B.; Hood, E.; Spencer, R.G.M. Fluorescence Spectroscopy Opens New Windows into Dissolved Organic Matter Dynamics in Freshwater Ecosystems: A Review. *Limnology and Oceanography* **2010**, *55*, 2452–2462, doi:10.4319/LO.2010.55.6.2452.
4. Rochelle-Newall, E.J.; Fisher, T.R. Chromophoric Dissolved Organic Matter and Dissolved Organic Carbon in Chesapeake Bay. *Marine Chemistry* **2002**, *77*, 23–41, doi:10.1016/S0304-4203(01)00073-1.
5. Kowalczyk, P.; Cooper, W.J.; Whitehead, R.F.; Durako, M.J.; Sheldon, W. Characterization of CDOM in an Organic-Rich River and Surrounding Coastal Ocean in the South Atlantic Bight. *Aquatic Sciences* **2003**, *65*, 384–401, doi:10.1007/S00027-003-0678-1.
6. Zhang, Y.; Liu, M.; Qin, B.; Feng, S. Photochemical Degradation of Chromophoric-Dissolved Organic Matter Exposed to Simulated UV-B and Natural Solar Radiation. *Hydrobiologia* **2009**, *627*, 159–168, doi:10.1007/S10750-009-9722-Z.
7. Baker, A.; Spencer, R.G.M. Characterization of Dissolved Organic Matter from Source to Sea Using Fluorescence and Absorbance Spectroscopy. *Sci Total Environ* **2004**, *333*, 217–232, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2004.04.013.
8. Helms, J.R.; Stubbins, A.; Ritchie, J.D.; Minor, E.C.; Kieber, D.J.; Mopper, K. Absorption Spectral Slopes and Slope Ratios as Indicators of Molecular Weight, Source, and Photobleaching of Chromophoric Dissolved Organic Matter. *Limnology and Oceanography* **2008**, *53*, 955–969, doi:10.4319/LO.2008.53.3.0955.
9. Wilson, H.F.; Xenopoulos, M.A. Effects of Agricultural Land Use on the Composition of Fluvial Dissolved Organic Matter. *Nature Geoscience* **2009**, *2*, 37–41, doi:10.1038/ngeo391.
10. Williams, C.J.; Yamashita, Y.; Wilson, H.F.; Jaffe, R.; Xenopoulos, M.A. Unraveling the Role of Land Use and Microbial Activity in Shaping Dissolved Organic Matter Characteristics in Stream Ecosystems. *Limnology and Oceanography* **2010**, *55*, 1159–1171, doi:10.4319/LO.2010.55.3.1159.
11. Fichot, C.G.; Benner, R. The Spectral Slope Coefficient of Chromophoric Dissolved Organic Matter (S_{275–295}) as a Tracer of Terrigenous Dissolved Organic Carbon in River-Influenced Ocean Margins. *Limnology and Oceanography* **2012**, *57*, 1453–1466, doi:10.4319/LO.2012.57.5.1453.

12. Bai, Y.; Pan, D.; Cai, W.-J.; He, X.; Wang, D.; Tao, B.; Zhu, Q.; Bai, C.; Pan, D.; Cai, W.-J.; et al. Remote Sensing of Salinity from Satellite-Derived CDOM in the Changjiang River Dominated East China Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **2013**, *118*, 227–243, doi:10.1029/2012JC008467.
13. Lapierre, J.F.; Guillemette, F.; Berggren, M.; del Giorgio, P.A. Increases in Terrestrially Derived Carbon Stimulate Organic Carbon Processing and CO₂ Emissions in Boreal Aquatic Ecosystems. *Nature Communications* **2013**, *4*, 1–7, doi:10.1038/ncomms3972.
14. Nelson, N.B.; Siegel, D.A. The Global Distribution and Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-marine-120710-100751> **2013**, *5*, 447–476, doi:10.1146/ANNUREV-MARINE-120710-100751.
15. Roiha, T.; Peura, S.; Cusson, M.; Rautio, M. Allochthonous Carbon Is a Major Regulator to Bacterial Growth and Community Composition in Subarctic Freshwaters. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 1–12, doi:10.1038/srep34456.
16. Nelson, N.B.; Siegel, D.A.; Carlson, C.A.; Swan, C.M. Tracing Global Biogeochemical Cycles and Meridional Overturning Circulation Using Chromophoric Dissolved Organic Matter. *Geophysical Research Letters* **2010**, *37*, n/a-n/a, doi:10.1029/2009GL042325.
17. Osburn, C.L.; Boyd, T.J.; Montgomery, M.T.; Bianchi, T.S.; Coffin, R.B.; Paerl, H.W. Optical Proxies for Terrestrial Dissolved Organic Matter in Estuaries and Coastal Waters. *Front Mar Sci* **2016**, *2*, 127, doi:10.3389/FMARS.2015.00127/BIBTEX.
18. Slonecker, E.T.; Jones, D.K.; Pellerin, B.A. The New Landsat 8 Potential for Remote Sensing of Colored Dissolved Organic Matter (CDOM). *Marine Pollution Bulletin* **2016**, *107*, 518–527, doi:10.1016/J.MARPOLBUL.2016.02.076.
19. Fasching, C.; Behounek, B.; Singer, G.A.; Battin, T.J. Microbial Degradation of Terrigenous Dissolved Organic Matter and Potential Consequences for Carbon Cycling in Brown-Water Streams. *Scientific Reports* **2014**, *4*, 1–7, doi:10.1038/srep04981.
20. Vantrepotte, V.; Danhiez, F.-P.; Loisel, H.; Ouillon, S.; Mériaux, X.; Cauvin, A.; Dessailly, D. CDOM-DOC Relationship in Contrasted Coastal Waters: Implication for DOC Retrieval from Ocean Color Remote Sensing Observation. *Opt Express* **2015**, *23*, 33, doi:10.1364/OE.23.000033.
21. Cao, F.; Tzortziou, M.; Hu, C.; Mannino, A.; Fichot, C.G.; del Vecchio, R.; Najjar, R.G.; Novak, M. Remote Sensing Retrievals of Colored Dissolved Organic Matter and Dissolved Organic Carbon Dynamics in North American Estuaries and Their Margins. *Remote Sensing of Environment* **2018**, *205*, 151–165, doi:10.1016/J.RSE.2017.11.014.
22. González, H.E.; Nimptsch, J.; Giesecke, R.; Silva, N. Organic Matter Distribution, Composition and Its Possible Fate in the Chilean North-Patagonian Estuarine System. *Science of The Total Environment* **2019**, *657*, 1419–1431, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2018.11.445.

23. He, Q.; Gao, L.; Wang, Z.; Tang, Y.; Pan, B.; Li, M. Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter in Several Independent Water Bodies: Possible Sources and Land-Use Effects. *Environmental Science and Pollution Research* 2021 28:25 **2021**, 28, 33241–33253, doi:10.1007/S11356-021-12972-0.
24. Pielke, R.A. Land Use and Climate Change. *Science (1979)* **2005**, 310, 1625–1626, doi:10.1126/SCIENCE.1120529/ASSET/966F2607-CDB5-4B42-9B82-826FB9A5BEDC/ASSETS/SCIENCE.1120529.FP.PNG.
25. Foley, J.A.; DeFries, R.; Asner, G.P.; Barford, C.; Bonan, G.; Carpenter, S.R.; Chapin, F.S.; Coe, M.T.; Daily, G.C.; Gibbs, H.K.; et al. Global Consequences of Land Use. *Science (1979)* **2005**, 309, 570–574, doi:10.1126/SCIENCE.1111772/SUPPL_FILE/FOLEY_SOM.PDF.
26. Wilson, H.F.; Xenopoulos, M.A. Effects of Agricultural Land Use on the Composition of Fluvial Dissolved Organic Matter. *Nature Geoscience* 2009 2:1 **2009**, 2, 37–41, doi:10.1038/ngeo391.
27. Wang, X.; Zhang, F. Effects of Land Use/Cover on Surface Water Pollution Based on Remote Sensing and 3D-EEM Fluorescence Data in the Jinghe Oasis. *Scientific Reports* 2018 8:1 **2018**, 8, 1–13, doi:10.1038/s41598-018-31265-0.
28. Chen, C.; He, X.; Liu, Z.; Sun, W.; Dong, H.; Chu, Y. Analysis of Regional Economic Development Based on Land Use and Land Cover Change Information Derived from Landsat Imagery. *Scientific Reports* 2020 10:1 **2020**, 10, 1–16, doi:10.1038/s41598-020-69716-2.
29. Chen, M.; Li, C.; Spencer, R.G.M.; Maie, N.; Hur, J.; McKenna, A.M.; Yan, F. Climatic, Land Cover, and Anthropogenic Controls on Dissolved Organic Matter Quantity and Quality from Major Alpine Rivers across the Himalayan-Tibetan Plateau. *Sci Total Environ* **2021**, 754, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2020.142411.
30. Zhu, W.; Huang, L.; Sun, N.; Chen, J.; Pang, S. Landsat 8-Observed Water Quality and Its Coupled Environmental Factors for Urban Scenery Lakes: A Case Study of West Lake. *Water Environment Research* **2020**, 92, 255–265, doi:10.1002/WER.1240.
31. Zhang, Y.; Zhou, L.; Zhou, Y.; Zhang, L.; Yao, X.; Shi, K.; Jeppesen, E.; Yu, Q.; Zhu, W. Chromophoric Dissolved Organic Matter in Inland Waters: Present Knowledge and Future Challenges. *Science of The Total Environment* **2021**, 759, 143550, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2020.143550.
32. Al-Kharusi, E.Said.; Tenenbaum, D.E.; Abdi, A.M.; Kutser, T.; Karlsson, J.; Bergström, A.-K.; Berggren, M. Large-Scale Retrieval of Coloured Dissolved Organic Matter in Northern Lakes Using Sentinel-2 Data. *Remote Sensing* 2020, Vol. 12, Page 157 **2020**, 12, 157, doi:10.3390/RS12010157.
33. Olmanson, L.G.; Page, B.P.; Finlay, J.C.; Brezonik, P.L.; Bauer, M.E.; Griffin, C.G.; Hozalski, R.M. Regional Measurements and Spatial/Temporal Analysis of CDOM in 10,000+ Optically Variable Minnesota Lakes Using Landsat 8 Imagery. *Science of*

The Total Environment **2020**, 724, 138141,
doi:10.1016/J.SCITOTENV.2020.138141.

34. Drozdova, A.N.; Nedospasov, A.A.; Lobus, N. v.; Patsaeva, S. v.; Shchuka, S.A. CDOM Optical Properties and DOC Content in the Largest Mixing Zones of the Siberian Shelf Seas. *Remote Sensing* 2021, Vol. 13, Page 1145 **2021**, 13, 1145, doi:10.3390/RS13061145.
35. Valerio, A.; Kampel, M.; Vantrepotte, V.; Ward, N.D.; Richey, J.E. Optical Classification of Lower Amazon Waters Based on In Situ Data and Sentinel-3 Ocean and Land Color Instrument Imagery. *Remote Sensing* 2021, Vol. 13, Page 3057 **2021**, 13, 3057, doi:10.3390/RS13163057.
36. Sun, X.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Shi, K.; Zhou, Y.; Li, N. Machine Learning Algorithms for Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) Estimation Based on Landsat 8 Images. *Remote Sensing* 2021, Vol. 13, Page 3560 **2021**, 13, 3560, doi:10.3390/RS13183560.
37. Nimptsch, J.; Woelfl, S.; Kronvang, B.; Giesecke, R.; González, H.E.; Caputo, L.; Gelbrecht, J.; von Tuempling, W.; Graeber, D. Does Filter Type and Pore Size Influence Spectroscopic Analysis of Freshwater Chromophoric DOM Composition? *Limnologica* **2014**, 48, 57–64, doi:10.1016/J.LIMNO.2014.06.003.
38. Giardino, C.; Bresciani, M.; Cazzaniga, I.; Schenk, K.; Rieger, P.; Braga, F.; Matta, E.; Brando, V.E. Evaluation of Multi-Resolution Satellite Sensors for Assessing Water Quality and Bottom Depth of Lake Garda. *Sensors* 2014, Vol. 14, Pages 24116–24131 **2014**, 14, 24116–24131, doi:10.3390/S141224116.
39. Chen, J.; Zhu, W.N.; Tian, Y.Q.; Yu, Q. Estimation of Colored Dissolved Organic Matter from Landsat-8 Imagery for Complex Inland Water: Case Study of Lake Huron. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* **2017**, 55, 2201–2212, doi:10.1109/TGRS.2016.2638828.
40. Glukhovets, D.; Kopelevich, O.; Yushmanova, A.; Vazyulya, S.; Sheberstov, S.; Karalli, P.; Sahling, I. Evaluation of the CDOM Absorption Coefficient in the Arctic Seas Based on Sentinel-3 OLCI Data. *Remote Sensing* 2020, Vol. 12, Page 3210 **2020**, 12, 3210, doi:10.3390/RS12193210.
41. Koll-Egyed, T.; Cardille, J.A.; Deutsch, E. Multiple Images Improve Lake CDOM Estimation: Building Better Landsat 8 Empirical Algorithms across Southern Canada. *Remote Sensing* 2021, Vol. 13, Page 3615 **2021**, 13, 3615, doi:10.3390/RS13183615.
42. Song, G.; Li, Y.; Hu, S.; Li, G.; Zhao, R.; Sun, X.; Xie, H. Photobleaching of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the Yangtze River Estuary: Kinetics and Effects of Temperature, PH, and Salinity. *Environmental Science: Processes & Impacts* **2017**, 19, 861–873, doi:10.1039/C6EM00682E.
43. Kutser, T.; Pierson, D.C.; Kallio, K.Y.; Reinart, A.; Sobek, S. Mapping Lake CDOM by Satellite Remote Sensing. *Remote Sensing of Environment* **2005**, 94, 535–540, doi:10.1016/J.RSE.2004.11.009.

44. Ficek, D.; Zapadka, T.; Dera, J. Remote Sensing Reflectance of Pomeranian Lakes and the Baltic. *Oceanologia* **2011**, *53*, 959–970, doi:10.5697/OC.53-4.959.
45. Griffin, C.G.; Frey, K.E.; Rogan, J.; Holmes, R.M. Spatial and Interannual Variability of Dissolved Organic Matter in the Kolyma River, East Siberia, Observed Using Satellite Imagery. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **2011**, *116*, doi:10.1029/2010JG001634.
46. Jiang, G.; Ma, R.; Duan, H.; Loiselle, S.A.; Xu, J.; Liu, D. Remote Determination of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lakes, China. <http://dx.doi.org/10.1080/17538947.2013.805261> **2014**, *7*, 897–915, doi:10.1080/17538947.2013.805261.
47. Mannino, A.; Novak, M.G.; Hooker, S.B.; Hyde, K.; Aurin, D. Algorithm Development and Validation of CDOM Properties for Estuarine and Continental Shelf Waters along the Northeastern U.S. Coast. *Remote Sensing of Environment* **2014**, *152*, 576–602, doi:10.1016/J.RSE.2014.06.027.
48. Olmanson, L.G.; Brezonik, P.L.; Finlay, J.C.; Bauer, M.E. Comparison of Landsat 8 and Landsat 7 for Regional Measurements of CDOM and Water Clarity in Lakes. *Remote Sensing of Environment* **2016**, *185*, 119–128, doi:10.1016/J.RSE.2016.01.007.
49. Watanabe, F.; Alcântara, E.; Curtarelli, M.; Kampel, M.; Stech, J. Landsat-Based Remote Sensing of the Colored Dissolved Organic Matter Absorption Coefficient in a Tropical Oligotrophic Reservoir. *Remote Sensing Applications: Society and Environment* **2018**, *9*, 82–90, doi:10.1016/J.RSASE.2017.12.004.
50. Chen, J.; Zhu, W.; Zheng, Y.; Tian, Y.Q.; Yu, Q. Monitoring Seasonal Variations of Colored Dissolved Organic Matter for the Saginaw River Based on Landsat-8 Data. *Water Supply* **2019**, *19*, 274–281, doi:10.2166/WS.2018.077.
51. Aurin, D.A.; Dierssen, H.M. Advantages and Limitations of Ocean Color Remote Sensing in CDOM-Dominated, Mineral-Rich Coastal and Estuarine Waters. *Remote Sensing of Environment* **2012**, *125*, 181–197, doi:10.1016/J.RSE.2012.07.001.
52. Brezonik, P.L.; Olmanson, L.G.; Finlay, J.C.; Bauer, M.E. Factors Affecting the Measurement of CDOM by Remote Sensing of Optically Complex Inland Waters. *Remote Sensing of Environment* **2015**, *157*, 199–215, doi:10.1016/J.RSE.2014.04.033.
53. Zhu, X.; Miller, W.L.; Fichot, C.G. Simple Method to Determine the Apparent Quantum Yield Matrix of CDOM Photobleaching in Natural Waters. *Environ Sci Technol* **2020**, *54*, 14096–14106, doi:10.1021/ACS.EST.0C03605.
54. Clasing, E.; Brey, T.; Stead, R.; Navarro, J.; Asencio, G. Population Dynamics of Venus Antiqua (Bivalvia: Veneracea) in the Bahía de Yaldad, Isla de Chiloé, Southern Chile. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **1994**, *177*, 171–186, doi:10.1016/0022-0981(94)90235-6.

55. SERNAPESCA - Servicio Nacional de Pesca y Acuicultura. Anuario Estadístico de Pesca, 2018. Available online: <http://www.sernapesca.cl/> (accessed on 15 June 2021).
56. FAO *World Food and Agriculture - Statistical Yearbook 2020*; FAO 2020.; FAO: Roma, 2020; ISBN 978-92-5-133394-5.
57. FAO The State of World Fisheries and Aquaculture 2020. Sustainability in Action. *The State of World Fisheries and Aquaculture 2020* **2020**, 244, doi:10.4060/CA9231EN.
58. Boening, C.; Willis, J.K.; Landerer, F.W.; Nerem, R.S.; Fasullo, J. The 2011 La Niña: So Strong, the Oceans Fell. *Geophysical Research Letters* **2012**, *39*, 19602, doi:10.1029/2012GL053055.
59. Boyd, P.W.; Lennartz, S.T.; Glover, D.M.; Doney, S.C. Biological Ramifications of Climate-Change-Mediated Oceanic Multi-Stressors. *Nature Climate Change* **2014** *5:1* **2015**, *5*, 71–79, doi:10.1038/nclimate2441.
60. Zhou, Y.; Yao, X.; Zhang, Y.; Shi, K.; Zhang, Y.; Jeppesen, E.; Gao, G.; Zhu, G.; Qin, B. Potential Rainfall-Intensity and PH-Driven Shifts in the Apparent Fluorescent Composition of Dissolved Organic Matter in Rainwater. *Environmental Pollution* **2017**, *224*, 638–648, doi:10.1016/J.ENVPOL.2017.02.048.
61. León-Muñoz, J.; Aguayo, R.; Marcé, R.; Catalán, N.; Woelfl, S.; Nimptsch, J.; Arismendi, I.; Contreras, C.; Soto, D.; Miranda, A. Climate and Land Cover Trends Affecting Freshwater Inputs to a Fjord in Northwestern Patagonia. *Front Mar Sci* **2021**, *8*, 960, doi:10.3389/FMARS.2021.628454/BIBTEX.
62. Ward, N.D.; Bianchi, T.S.; Medeiros, P.M.; Seidel, M.; Richey, J.E.; Keil, R.G.; Sawakuchi, H.O. Where Carbon Goes When Water Flows: Carbon Cycling across the Aquatic Continuum. *Front Mar Sci* **2017**, *4*, 7, doi:10.3389/FMARS.2017.00007/BIBTEX.
63. López, E.; Bocco, G.; Mendoza, M.; Duhau, E. Predicting Land-Cover and Land-Use Change in the Urban Fringe: A Case in Morelia City, Mexico. *Landscape and Urban Planning* **2001**, *55*, 271–285, doi:10.1016/S0169-2046(01)00160-8.
64. Dalin, C. Sustainability of Groundwater Used in Agricultural Production and Trade Worldwide. *Global Groundwater* **2021**, 347–357, doi:10.1016/B978-0-12-818172-0.00025-6.
65. Corporación Nacional Forestal - Conaf / Universidad Austral de Chile - Uach INFORME FINAL “Monitoreo de Cambios, Corrección Cartográfica y Actualización Del Catastro de Recursos Vegetacionales Nativos de La Región de Los Lagos” Available online: <https://sit.conaf.cl/> (accessed on 14 January 2021).
66. CONAF *Catastro de Los Recursos Vegetacionales Nativos de Chile al Año 2020*; Santiago, Chile, 2021;
67. Aguayo, M.; Pauchard, A.; Azócar, G.; Parra, O. Cambio Del Uso Del Suelo En El Centro Sur de Chile a Fines Del Siglo XX: Entendiendo La Dinámica Espacial y

Temporal Del Paisaje. *Revista chilena de historia natural* **2009**, *82*, 361–374, doi:10.4067/S0716-078X2009000300004.

68. Henríquez, C.; Azócar, G.; Aguayo, M. Cambio de Uso Del Suelo y Escorrentía Superficial: Aplicación de Un Modelo de Simulación Espacial En Los Ángeles, VIII Región Del Biobío, Chile. *Revista de geografía Norte Grande* **2006**, *61*–74, doi:10.4067/S0718-34022006000200004.
69. Schulz, J.J.; Cayuela, L.; Echeverría, C.; Salas, J.; Rey Benayas, J.M. Monitoring Land Cover Change of the Dryland Forest Landscape of Central Chile (1975–2008). *Applied Geography* **2010**, *30*, 436–447, doi:10.1016/J.APGEOG.2009.12.003.
70. Holt, T. van; Moreno, C.A.; Binford, M.W.; Portier, K.M.; Mulsow, S.; Frazer, T.K. Influence of Landscape Change on Nearshore Fisheries in Southern Chile. *Global Change Biology* **2012**, *18*, 2147–2160, doi:10.1111/J.1365-2486.2012.02674.X.
71. Nahuelhual, L.; Carmona, A.; Lara, A.; Echeverría, C.; González, M.E. Land-Cover Change to Forest Plantations: Proximate Causes and Implications for the Landscape in South-Central Chile. *Landscape and Urban Planning* **2012**, *107*, 12–20, doi:10.1016/J.LANDURBPLAN.2012.04.006.
72. Pérez, C.A.; DeGrandpre, M.D.; Lagos, N.A.; Saldías, G.S.; Cascales, E.K.; Vargas, C.A. Influence of Climate and Land Use in Carbon Biogeochemistry in Lower Reaches of Rivers in Central Southern Chile: Implications for the Carbonate System in River-Influenced Rocky Shore Environments. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **2015**, *120*, 673–692, doi:10.1002/2014JG002699.
73. Donoso, G.; Lictevout, E.; Rinaudo, J.D. Groundwater Management Lessons from Chile. *Global Issues in Water Policy* **2020**, *24*, 481–509, doi:10.1007/978-3-030-32766-8_25.
74. Oyarzun, C.; Aracena, C.; Rutherford, P.; Godoy, R.; Deschrijver, A. Effects of Land Use Conversion from Native Forests to Exotic Plantations on Nitrogen and Phosphorus Retention in Catchments of Southern Chile. *Water, Air, and Soil Pollution 2006 179:1* **2006**, *179*, 341–350, doi:10.1007/S11270-006-9237-4.
75. Ilnicki, P. Emissions of Nitrogen and Phosphorus into Rivers from Agricultural Land - Selected Controversial Issues. *Journal of Water and Land Development* **2014**, *23*, 31–39, doi:10.1515/JWLD-2014-0027.
76. Silva, N.; Vargas, C.A.; Prego, R. Land–Ocean Distribution of Allochthonous Organic Matter in Surface Sediments of the Chiloé and Aysén Interior Seas (Chilean Northern Patagonia). *Continental Shelf Research* **2011**, *31*, 330–339, doi:10.1016/J.CSR.2010.09.009.
77. Nahuelhual, L.; Carmona, A.; Aguayo, M.; Echeverría, C. Land Use Change and Ecosystem Services Provision: A Case Study of Recreation and Ecotourism Opportunities in Southern Chile. *Landscape Ecology* **2014**, *29*, 329–344, doi:10.1007/S10980-013-9958-X.
78. Otaño-Cruz, A.; Montañez-Acuña, A.A.; Torres-López, V.; Hernández-Figueroa, E.M.; Hernández-Delgado, E.A. Effects of Changing Weather, Oceanographic

Conditions, and Land Uses on Spatio-Temporal Variation of Sedimentation Dynamics along near-Shore Coral Reefs. *Front Mar Sci* **2017**, *4*, 249, doi:10.3389/FMARS.2017.00249/BIBTEX.

79. Razali, A.; Syed Ismail, S.N.; Awang, S.; Praveena, S.M.; Zainal Abidin, E. Land Use Change in Highland Area and Its Impact on River Water Quality: A Review of Case Studies in Malaysia. *Ecological Processes* **2018**, *7*, 1–17, doi:10.1186/S13717-018-0126-8/TABLES/7.
80. Regnier, P.; Friedlingstein, P.; Ciais, P.; Mackenzie, F.T.; Gruber, N.; Janssens, I.A.; Laruelle, G.G.; Lauerwald, R.; Luysaert, S.; Andersson, A.J.; et al. Anthropogenic Perturbation of the Carbon Fluxes from Land to Ocean. *Nature Geoscience* **2013**, *6*, 597–607, doi:10.1038/ngeo1830.
81. Wilson, C.O. Land Use/Land Cover Water Quality Nexus: Quantifying Anthropogenic Influences on Surface Water Quality. *Environmental Monitoring and Assessment* **2015**, *187*, 1–23, doi:10.1007/S10661-015-4666-4.
82. Saniewska, D.; Bełdowska, M.; Bełdowski, J.; Saniewski, M.; Szubska, M.; Romanowski, A.; Falkowska, L. The Impact of Land Use and Season on the Riverine Transport of Mercury into the Marine Coastal Zone. *Environmental Monitoring and Assessment* **2014**, *186*, 7593, doi:10.1007/S10661-014-3950-Z.
83. Yu, J.; Zhan, C.; Li, Y.; Zhou, D.; Fu, Y.; Chu, X.; Xing, Q.; Han, G.; Wang, G.; Guan, B.; et al. Distribution of Carbon, Nitrogen and Phosphorus in Coastal Wetland Soil Related Land Use in the Modern Yellow River Delta. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 1–9, doi:10.1038/srep37940.
84. Iverson, L.; Echeverria, C.; Nahuelhual, L.; Luque, S. Ecosystem Services in Changing Landscapes: An Introduction. *Landscape Ecology* **2014**, *29*, 181–186, doi:10.1007/S10980-014-9993-2.
85. Graeber, D.; Boëchat, I.G.; Encina-Montoya, F.; Esse, C.; Gelbrecht, J.; Goyenola, G.; Gücker, B.; Heinz, M.; Kronvang, B.; Meerhoff, M.; et al. Global Effects of Agriculture on Fluvial Dissolved Organic Matter. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 1–8, doi:10.1038/srep16328.
86. Lambert, T.; Bouillon, S.; Darchambeau, F.; Morana, C.; Roland, F.A.E.; Descy, J.P.; Borges, A. v. Effects of Human Land Use on the Terrestrial and Aquatic Sources of Fluvial Organic Matter in a Temperate River Basin (The Meuse River, Belgium). *Biogeochemistry* **2017**, *136*, 191–211, doi:10.1007/S10533-017-0387-9/FIGURES/9.
87. Cai, W.J.; Dai, M.; Wang, Y.; Zhai, W.; Huang, T.; Chen, S.; Zhang, F.; Chen, Z.; Wang, Z. The Biogeochemistry of Inorganic Carbon and Nutrients in the Pearl River Estuary and the Adjacent Northern South China Sea. *Continental Shelf Research* **2004**, *12*, 1301–1319, doi:10.1016/J.CSR.2004.04.005.
88. Vargas, C.A.; Arriagada, L.; Sobarzo, M.; Contreras, P.Y.; Saldías, G. Bacterial Production along a River-to-Ocean Continuum in Central Chile: Implications for

Organic Matter Cycling. *Aquatic Microbial Ecology* **2013**, *68*, 195–213, doi:10.3354/AME01608.

89. Alarcón, E.; Valdés, N.; Torres, R. Calcium Carbonate Saturation State in an Area of Mussels Culture in the Reloncaví Sound, Northern Patagonia, Chile. *Latin american journal of aquatic research* **2015**, *43*, 277–281, doi:10.3856/VOL43-ISSUE2-FULLTEXT-1.
90. Vargas, C.A.; Cuevas, L.A.; Silva, N.; González, H.E.; de Pol-Holz, R.; Narváez, D.A. Influence of Glacier Melting and River Discharges on the Nutrient Distribution and DIC Recycling in the Southern Chilean Patagonia. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **2018**, *123*, 256–270, doi:10.1002/2017JG003907.
91. Stedmon, C.A.; Markager, S. Resolving the Variability in Dissolved Organic Matter Fluorescence in a Temperate Estuary and Its Catchment Using PARAFAC Analysis. *Limnology and Oceanography* **2005**, *50*, 686–697, doi:10.4319/LO.2005.50.2.0686.
92. Stedmon, C.A.; Markager, S.; Søndergaard, M.; Vang, T.; Laubel, A.; Borch, N.H.; Windelin, A. Dissolved Organic Matter (DOM) Export to a Temperate Estuary: Seasonal Variations and Implications of Land Use. *Estuaries and Coasts* **2006**, *29*, 388–400, doi:10.1007/BF02784988.
93. Asmala, E.; Stedmon, C.A.; Thomas, D.N. Linking CDOM Spectral Absorption to Dissolved Organic Carbon Concentrations and Loadings in Boreal Estuaries. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2012**, *111*, 107–117, doi:10.1016/J.ECSS.2012.06.015.
94. Bauer, J.E.; Bianchi, T.S. Dissolved Organic Carbon Cycling and Transformation. *Treatise on Estuarine and Coastal Science* **2011**, *5*, 7–67, doi:10.1016/B978-0-12-374711-2.00502-7.
95. Jørgensen, L.; Stedmon, C.A.; Kragh, T.; Markager, S.; Middelboe, M.; Søndergaard, M. Global Trends in the Fluorescence Characteristics and Distribution of Marine Dissolved Organic Matter. *Marine Chemistry* **2011**, *126*, 139–148, doi:10.1016/J.MARCHEM.2011.05.002.
96. Siegel, D.A.; Maritorena, S.; Nelson, N.B.; Hansell, D.A.; Lorenzi-Kayser, M. Global Distribution and Dynamics of Colored Dissolved and Detrital Organic Materials. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **2002**, *107*, 21–1, doi:10.1029/2001JC000965.
97. Corbett, C. Colored Dissolved Organic Matter (CDOM) Workshop Summary. *Reports* **2007**, 1–91.
98. Gonçalves-Araujo, R.; Granskog, M.A.; Bracher, A.; Azetsu-Scott, K.; Dodd, P.A.; Stedmon, C.A. Using Fluorescent Dissolved Organic Matter to Trace and Distinguish the Origin of Arctic Surface Waters. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 1–12, doi:10.1038/srep33978.
99. Stedmon, C.A.; Amon, R.M.W.; Rinehart, A.J.; Walker, S.A. The Supply and Characteristics of Colored Dissolved Organic Matter (CDOM) in the Arctic Ocean:

- Pan Arctic Trends and Differences. *Marine Chemistry* **2011**, *124*, 108–118, doi:10.1016/J.MARCHEM.2010.12.007.
100. Loginova, A.N.; Thomsen, S.; Engel, A. Chromophoric and Fluorescent Dissolved Organic Matter in and above the Oxygen Minimum Zone off Peru. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **2016**, *121*, 7973–7990, doi:10.1002/2016JC011906.
 101. García, P.E.; García, R.D.; Soto Cárdenas, C.; Gereá, M.; Reissig, M.; Pérez, G.L.; de Stefano, L.G.; Gianello, D.; Queimaliños, C.; Diéguez, M.C. Fluorescence Components of Natural Dissolved Organic Matter (DOM) from Aquatic Systems of an Andean Patagonian Catchment: Applying Different Data Restriction Criteria for PARAFAC Modelling. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2020**, *229*, 117957, doi:10.1016/J.SAA.2019.117957.
 102. Sánchez-Pérez, E.D.; Pujó-Pay, M.; Ortega-Retuerta, E.; Conan, P.; Peters, F.; Marrasé, C. Mismatched Dynamics of Dissolved Organic Carbon and Chromophoric Dissolved Organic Matter in the Coastal NW Mediterranean Sea. *Science of The Total Environment* **2020**, *746*, 141190, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2020.141190.
 103. Wunsch, U.J.; Murphy, K. A Simple Method to Isolate Fluorescence Spectra from Small Dissolved Organic Matter Datasets. *Water Research* **2021**, *190*, 116730, doi:10.1016/J.WATRES.2020.116730.
 104. Nelson, N.B.; Siegel, D.A. The Global Distribution and Dynamics of Chromophoric Dissolved Organic Matter. *Annual Review of Marine Science* **2013**, *5*, 447–476, doi:10.1146/ANNUREV-MARINE-120710-100751.
 105. Müller, R.A.; Kothawala, D.N.; Podgrajsek, E.; Sahlée, E.; Koehler, B.; Tranvik, L.J.; Weyhenmeyer, G.A.; Müller, R.A.; Kothawala, D.N.; Podgrajsek, E.; et al. Hourly, Daily, and Seasonal Variability in the Absorption Spectra of Chromophoric Dissolved Organic Matter in a Eutrophic, Humic Lake. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **2014**, *119*, 1985–1998, doi:10.1002/2014JG002719.
 106. Hu, B.; Wang, P.; Qian, J.; Wang, C.; Zhang, N.; Cui, X. Characteristics, Sources, and Photobleaching of Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in Large and Shallow Hongze Lake, China. *Journal of Great Lakes Research* **2017**, *43*, 1165–1172, doi:10.1016/J.JGLR.2017.09.004.
 107. Stedmon, C.A.; Bro, R. Characterizing Dissolved Organic Matter Fluorescence with Parallel Factor Analysis: A Tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods* **2008**, *6*, 572–579, doi:10.4319/LOM.2008.6.572.
 108. Lambert, T.; Bouillon, S.; Darchambeau, F.; Morana, C.; Roland, F.A.E.; Descy, J.P.; Borges, A. v. Effects of Human Land Use on the Terrestrial and Aquatic Sources of Fluvial Organic Matter in a Temperate River Basin (The Meuse River, Belgium). *Biogeochemistry* **2017**, *136*, 191–211, doi:10.1007/S10533-017-0387-9/FIGURES/9.
 109. Massicotte, P.; Asmala, E.; Stedmon, C.; Markager, S. Global Distribution of Dissolved Organic Matter along the Aquatic Continuum: Across Rivers, Lakes and

Oceans. *Science of The Total Environment* **2017**, 609, 180–191, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2017.07.076.

110. Garcia, R.D.; Diéguez, M. del C.; Gereá, M.; Garcia, P.E.; Reissig, M. Characterisation and Reactivity Continuum of Dissolved Organic Matter in Forested Headwater Catchments of Andean Patagonia. *Freshwater Biology* **2018**, 63, 1049–1062, doi:10.1111/FWB.13114.
111. García, R.D.; Messetta, M.L.; Feijoó, C.; García, P.E.; García, R.D.; Messetta, M.L.; Feijoó, C.; García, P.E. Assessment of Variations in Dissolved Organic Matter in Contrasting Streams in the Pampas and Patagonian Regions (Argentina). *Marine and Freshwater Research* **2018**, 70, 698–707, doi:10.1071/MF18156.
112. Shao, T.; Wang, T. Effects of Land Use on the Characteristics and Composition of Fluvial Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) in the Yiluo River Watershed, China. *Ecological Indicators* **2020**, 114, 106332, doi:10.1016/J.ECOLIND.2020.106332.
113. Sickman, J.O.; DiGiorgio, C.L.; Davisson, M.L.; Lucero, D.M.; Bergamaschi, B. Identifying Sources of Dissolved Organic Carbon in Agriculturally Dominated Rivers Using Radiocarbon Age Dating: Sacramento-San Joaquin River Basin, California. *Biogeochemistry* **2010**, 99, 79–96, doi:10.1007/S10533-009-9391-Z/TABLES/4.
114. Fortner, S.K.; Lyons, W.B.; Carey, A.E.; Shipitalo, M.J.; Welch, S.A.; Welch, K.A. Silicate Weathering and CO₂ Consumption within Agricultural Landscapes, the Ohio-Tennessee River Basin, USA. *Biogeosciences* **2012**, 9, 941–955, doi:10.5194/BG-9-941-2012.
115. Haregeweyn, N.; Tesfaye, S.; Tsunekawa, A.; Tsubo, M.; Meshesha, D.T.; Adgo, E.; Elias, A. Dynamics of Land Use and Land Cover and Its Effects on Hydrologic Responses: Case Study of the Gilgel Tekeze Catchment in the Highlands of Northern Ethiopia. *Environmental Monitoring and Assessment* **2014**, 187, 1–14, doi:10.1007/S10661-014-4090-1.
116. Seitzinger, S.P.; Harrison, J.A.; Dumont, E.; Beusen, A.H.W.; Bouwman, A.F. Sources and Delivery of Carbon, Nitrogen, and Phosphorus to the Coastal Zone: An Overview of Global Nutrient Export from Watersheds (NEWS) Models and Their Application. *Global Biogeochemical Cycles* **2005**, 19, doi:10.1029/2005GB002606.
117. Barnes, R.T.; Raymond, P.A. The Contribution of Agricultural and Urban Activities to Inorganic Carbon Fluxes within Temperate Watersheds. *Chemical Geology* **2009**, 266, 318–327, doi:10.1016/J.CHEMGEO.2009.06.018.
118. Weston, N.B.; Hollibaugh, J.T.; Joye, S.B. Population Growth Away from the Coastal Zone: Thirty Years of Land Use Change and Nutrient Export in the Altamaha River, GA. *Science of The Total Environment* **2009**, 407, 3347–3356, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2008.12.066.
119. Savage, C.; Leavitt, P.R.; Elmgren, R. Effects of Land Use, Urbanization, and Climate Variability on Coastal Eutrophication in the Baltic Sea. *Limnology and Oceanography* **2010**, 55, 1033–1046, doi:10.4319/LO.2010.55.3.1033.

120. Petrone, K.C.; Fellman, J.B.; Hood, E.; Donn, M.J.; Grierson, P.F. The Origin and Function of Dissolved Organic Matter in Agro-Urban Coastal Streams. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **2011**, *116*, 1028, doi:10.1029/2010JG001537.
121. Stedmon, C.A.; Thomas, D.N.; Granskog, M.; Kaartokallio, H.; Papadimitriou, S.; Kuosa, H. Characteristics of Dissolved Organic Matter in Baltic Coastal Sea Ice: Allochthonous or Autochthonous Origins? *Environmental Science and Technology* **2007**, *41*, 7273–7279, doi:10.1021/ES071210F/SUPPL_FILE/ES071210F-FILE002.PDF.
122. Babin, M.; Stramski, D.; Ferrari, G.M.; Claustre, H.; Bricaud, A.; Obolensky, G.; Hoepffner, N. Variations in the Light Absorption Coefficients of Phytoplankton, Nonalgal Particles, and Dissolved Organic Matter in Coastal Waters around Europe. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **2003**, *108*, 3211, doi:10.1029/2001JC000882.
123. CARDER, K.L.R.G.; S.G.R.H.O.P.B. Marine Humic and Fulvic Acids: Their Effects on Remotesensing of Ocean Chlorophyll. . *Limnol. Oceanogr* **1989**, *34*, 68–81.
124. Twardowski, M.S.; Boss, E.; Sullivan, J.M.; Donaghay, P.L. Modeling the Spectral Shape of Absorption by Chromophoric Dissolved Organic Matter. *Marine Chemistry* **2004**, *89*, 69–88, doi:10.1016/j.marchem.2004.02.008.
125. Wagner, S.; Jaffé, R.; Cawley, K.; Dittmar, T.; Stubbins, A. Associations between the Molecular and Optical Properties of Dissolved Organic Matter in the Florida Everglades, a Model Coastal Wetland System. *Frontiers in Chemistry* **2015**, *3*, 66, doi:10.3389/FCHEM.2015.00066/BIBTEX.
126. Sabine, C.L.; Feely, R.A.; Gruber, N.; Key, R.M.; Lee, K.; Bullister, J.L.; Wanninkhof, R.; Wong, C.S.; Wallace, D.W.R.; Tilbrook, B.; et al. The Oceanic Sink for Anthropogenic CO₂. *Science (1979)* **2004**, *305*, 367–371, doi:10.1126/SCIENCE.1097403/SUPPL_FILE/SABINE.SOM.PDF.
127. Gruber, N.; Clement, D.; Carter, B.R.; Feely, R.A.; van Heuven, S.; Hoppema, M.; Ishii, M.; Key, R.M.; Kozyr, A.; Lauvset, S.K.; et al. The Oceanic Sink for Anthropogenic CO₂ from 1994 to 2007. *Science (1979)* **2019**, *363*, 1193–1199, doi:10.1126/SCIENCE.AAU5153/SUPPL_FILE/AAU5153_GRUBER_SM.PDF.
128. Feely, R.A.; Sabine, C.L.; Lee, K.; Berelson, W.; Kleypas, J.; Fabry, V.J.; Millero, F.J. Impact of Anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ System in the Oceans. *Science* **2004**, *305*, 362–366, doi:10.1126/SCIENCE.1097329.
129. Caldeira, K.; Wickett, M.E. Anthropogenic Carbon and Ocean PH. *Nature* **2003** *425:6956* **2003**, *425*, 365–365, doi:10.1038/425365a.
130. Orr, J.C.; Fabry, V.J.; Aumont, O.; Bopp, L.; Doney, S.C.; Feely, R.A.; Gnanadesikan, A.; Gruber, N.; Ishida, A.; Joos, F.; et al. Anthropogenic Ocean Acidification over the Twenty-First Century and Its Impact on Calcifying Organisms. *Nature* **2005** *437:7059* **2005**, *437*, 681–686, doi:10.1038/nature04095.

131. Hoegh-Guldberg, O.; Bruno, J.F. The Impact of Climate Change on the World's Marine Ecosystems. *Science* (1979) **2010**, 328, 1523–1528, doi:10.1126/SCIENCE.1189930/SUPPL_FILE/HOEGH-GULDBERG.SOM.PDF.
132. Bopp, L.; Resplandy, L.; Orr, J.C.; Doney, S.C.; Dunne, J.P.; Gehlen, M.; Halloran, P.; Heinze, C.; Ilyina, T.; Séférian, R.; et al. Multiple Stressors of Ocean Ecosystems in the 21st Century: Projections with CMIP5 Models. *Biogeosciences* **2013**, 10, 6225–6245, doi:10.5194/BG-10-6225-2013.
133. Andersson, A.J.; Mackenzie, F.T.; Bates, N.R. Life on the Margin: Implications of Ocean Acidification on Mg-Calcite, High Latitude and Cold-Water Marine Calcifiers. *Marine Ecology Progress Series* **2008**, 373, 265–273, doi:10.3354/MEPS07639.
134. Hofmann, G.E.; Barry, J.P.; Edmunds, P.J.; Gates, R.D.; Hutchins, D.A.; Klinger, T.; Sewell, M.A. The Effect of Ocean Acidification on Calcifying Organisms in Marine Ecosystems: An Organism-to-Ecosystem Perspective. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics* **2010**, 41, 127–147, doi:10.1146/ANNUREV.ECOLSYS.110308.120227.
135. Borges, A. v.; Gypens, N. Carbonate Chemistry in the Coastal Zone Responds More Strongly to Eutrophication than Ocean Acidification. *Limnology and Oceanography* **2010**, 55, 346–353, doi:10.4319/LO.2010.55.1.0346.
136. Eyre, B.D.; Andersson, A.J.; Cyronak, T. Benthic Coral Reef Calcium Carbonate Dissolution in an Acidifying Ocean. *Nature Climate Change* 2014 4:11 **2014**, 4, 969–976, doi:10.1038/nclimate2380.
137. Feely, R.A.; Alin, S.R.; Newton, J.; Sabine, C.L.; Warner, M.; Devol, A.; Krembs, C.; Maloy, C. The Combined Effects of Ocean Acidification, Mixing, and Respiration on PH and Carbonate Saturation in an Urbanized Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2010**, 88, 442–449, doi:10.1016/J.ECSS.2010.05.004.
138. Fabry, V.J.; Seibel, B.A.; Feely, R.A.; Orr, J.C. Impacts of Ocean Acidification on Marine Fauna and Ecosystem Processes. *ICES Journal of Marine Science* **2008**, 65, 414–432, doi:10.1093/ICESJMS/FSN048.
139. Gehlen, M.; Gangstø, R.; Schneider, B.; Bopp, L.; Aumont, O.; Ethe, C. The Fate of Pelagic CaCO₃ Production in a High CO₂ Ocean: A Model Study. *Biogeosciences* **2007**, 4, 505–519, doi:10.5194/BG-4-505-2007.
140. Salisbury, J.; Green, M.; Hunt, C.; Campbell, J. Coastal Acidification by Rivers: A Threat to Shellfish? *Eos, Transactions American Geophysical Union* **2008**, 89, 513–513, doi:10.1029/2008EO500001.
141. Schulz, K.G.; Riebesell, U. Diurnal Changes in Seawater Carbonate Chemistry Speciation at Increasing Atmospheric Carbon Dioxide. *Marine Biology* **2013**, 160, 1889–1899, doi:10.1007/S00227-012-1965-Y/FIGURES/7.
142. Semiletov, I.; Pipko, I.; Gustafsson, Ö.; Anderson, L.G.; Sergienko, V.; Pugach, S.; Dudarev, O.; Charkin, A.; Gukov, A.; Bröder, L.; et al. Acidification of East Siberian Arctic Shelf Waters through Addition of Freshwater and Terrestrial Carbon. *Nature Geoscience* **2016**, 9, 361–365, doi:10.1038/NGEO2695.

143. Raymond, P.A.; McClelland, J.W.; Holmes, R.M.; Zhulidov, A. v.; Mull, K.; Peterson, B.J.; Striegl, R.G.; Aiken, G.R.; Gurtovaya, T.Y. Flux and Age of Dissolved Organic Carbon Exported to the Arctic Ocean: A Carbon Isotopic Study of the Five Largest Arctic Rivers. *Global Biogeochemical Cycles* **2007**, *21*, doi:10.1029/2007GB002934.
144. Butman, D.; Raymond, P.A. Significant Efflux of Carbon Dioxide from Streams and Rivers in the United States. *Nature Geoscience* **2011**, *4*, 839–842, doi:10.1038/ngeo1294.
145. Barnes, R.T.; Raymond, P.A. The Contribution of Agricultural and Urban Activities to Inorganic Carbon Fluxes within Temperate Watersheds. *Chemical Geology* **2009**, *266*, 318–327, doi:10.1016/J.CHEMGEO.2009.06.018.
146. Massicotte, P.; Asmala, E.; Stedmon, C.; Markager, S. Global Distribution of Dissolved Organic Matter along the Aquatic Continuum: Across Rivers, Lakes and Oceans. *Science of The Total Environment* **2017**, *609*, 180–191, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2017.07.076.
147. Dagg, M.; Benner, R.; Lohrenz, S.; Lawrence, D. Transformation of Dissolved and Particulate Materials on Continental Shelves Influenced by Large Rivers: Plume Processes. *Continental Shelf Research* **2004**, *24*, 833–858, doi:10.1016/J.CSR.2004.02.003.
148. Guo, W.; Yang, L.; Yu, X.; Zhai, W.; Hong, H. Photo-Production of Dissolved Inorganic Carbon from Dissolved Organic Matter in Contrasting Coastal Waters in the Southwestern Taiwan Strait, China. *J Environ Sci (China)* **2012**, *24*, 1181–1188, doi:10.1016/S1001-0742(11)60921-2.
149. Navarro, J.M.; Contreras, A.M. An Integrative Response by *Mytilus Chilensis* to the Toxic Dinoflagellate *Alexandrium Catenella*. *Marine Biology* **2010**, *157*, 1967–1974, doi:10.1007/S00227-010-1465-X.
150. Das, S.; Das, I.; Giri, S.; Chanda, A.; Maity, S.; Lotliker, A.A.; Kumar, T.S.; Akhand, A.; Hazra, S. Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) Variability over the Continental Shelf of the Northern Bay of Bengal. *Oceanologia* **2017**, *59*, 271–282, doi:10.1016/J.OCEANO.2017.03.002.
151. Navarro, J.M.; Duarte, C.; Manríquez, P.H.; Lardies, M.A.; Torres, R.; Acuña, K.; Vargas, C.A.; Lagos, N.A.; Ocean, N.A. Ocean Warming and Elevated Carbon Dioxide: Multiple Stressor Impacts on Juvenile Mussels from Southern Chile. *ICES Journal of Marine Science* **2016**, *73*, 764–771, doi:10.1093/icesjms/fsv249.
152. Villegas, J.F.C.; Díaz, M.E.; Aranda, D.A. Efecto de La Temperatura y La Acidificación En Larvas de *Strombus Gigas* (Mesogastropoda: Strombidae). *Revista de Biología Tropical* **2017**, *65*, 505–515, doi:10.15517/RBT.V65I2.25504.
153. Lutier, M.; di Poi, C.; Gazeau, F.; Appolis, A.; le Luyer, J.; Pernet, F. Revisiting Tolerance to Ocean Acidification: Insights from a New Framework Combining Physiological and Molecular Tipping Points of Pacific Oyster. *Global Change Biology* **2022**, *28*, 3333–3348, doi:10.1111/GCB.16101.

154. Hoegh-Guldberg, O. Low Coral Cover in a High-CO₂ World. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **2005**, *110*, 1–11, doi:10.1029/2004JC002528.
155. Gazeau, F.; Quiblier, C.; Jansen, J.M.; Gattuso, J.-P.; Middelburg, J.J.; Heip, C.H.R.; Gazeau, F.; Quiblier, C.; Jansen, J.M.; Gattuso, J.-P.; et al. Impact of Elevated CO₂ on Shellfish Calcification. *Geophysical Research Letters* **2007**, *34*, 7603, doi:10.1029/2006GL028554.
156. Kleypas, J.; Langdon, C. *Overview of CO₂-Induced Changes in Seawater Chemistry*, Bali, Indonesia, 2000;
157. Hoegh-Guldberg, O.; Mumby, P.J.; Hooten, A.J.; Steneck, R.S.; Greenfield, P.; Gomez, E.; Harvell, C.D.; Sale, P.F.; Edwards, A.J.; Caldeira, K.; et al. Coral Reefs under Rapid Climate Change and Ocean Acidification. *Science* **2007**, *318*, 1737–1742, doi:10.1126/SCIENCE.1152509/SUPPL_FILE/HOEGH-GULDBERG.SOM.PDF.
158. Jokiel, P.L.; Rodgers, K.S.; Kuffner, I.B.; Andersson, A.J.; Cox, E.F.; Mackenzie, F.T. Ocean Acidification and Calcifying Reef Organisms: A Mesocosm Investigation. *Coral Reefs* **2008**, *27*, 473–483, doi:10.1007/S00338-008-0380-9.
159. Guinotte, J.M.; Fabry, V.J. Ocean Acidification and Its Potential Effects on Marine Ecosystems. *Ann N Y Acad Sci* **2008**, *1134*, 320–342, doi:10.1196/ANNALS.1439.013.
160. Pörtner, H.O.; Langenbuch, M.; Reipschläger, A. Biological Impact of Elevated Ocean CO₂ Concentrations: Lessons from Animal Physiology and Earth History. *Journal of Oceanography* **2004**, *60*, 705–718, doi:10.1007/S10872-004-5763-0.
161. Kurihara, H.; Shimode, S.; Shirayama, Y. Sub-Lethal Effects of Elevated Concentration of CO₂ on Planktonic Copepods and Sea Urchins. *Journal of Oceanography* **2004**, *60*, 743–750, doi:10.1007/S10872-004-5766-X.
162. Castro, K.M.; Factor, J.R.; Angell, T.; Landers, D.F. The Conceptual Approach to Lobster Shell Disease Revisited. *Journal of Crustacean Biology* **2006**, *26*, 646–660, doi:10.1651/S-2761A.1.
163. Bibby, R.; Cleall-Harding, P.; Rundle, S.; Widdicombe, S.; Spicer, J. Ocean Acidification Disrupts Induced Defences in the Intertidal Gastropod *Littorina Littorea*. *Biology Letters* **2007**, *3*, 699–701, doi:10.1098/RSBL.2007.0457.
164. Ishimatsu, A.; Kikkawa, T.; Hayashi, M.; Lee, K.S.; Kita, J. Effects of CO₂ on Marine Fish: Larvae and Adults. *Journal of Oceanography* **2004**, *60*, 731–741, doi:10.1007/S10872-004-5765-Y.
165. Vargas, C.A.; Contreras, P.Y.; Pérez, C.A.; Sobarzo, M.; Saldías, G.S.; Salisbury, J. Influences of Riverine and Upwelling Waters on the Coastal Carbonate System off Central Chile and Their Ocean Acidification Implications. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **2016**, *121*, 1468–1483, doi:10.1002/2015JG003213.

166. Osma, N.; Latorre-Melín, L.; Jacob, B.; Contreras, P.Y.; von Dassow, P.; Vargas, C.A. Response of Phytoplankton Assemblages From Naturally Acidic Coastal Ecosystems to Elevated PCO₂. *Front Mar Sci* **2020**, *7*, 323, doi:10.3389/FMARS.2020.00323/BIBTEX.
167. Lagos, N.A.; Benítez, S.; Grenier, C.; Rodriguez-Navarro, A.B.; García-Herrera, C.; Abarca-Ortega, A.; Vivanco, J.F.; Benjumeda, I.; Vargas, C.A.; Duarte, C.; et al. Plasticity in Organic Composition Maintains Biomechanical Performance in Shells of Juvenile Scallops Exposed to Altered Temperature and PH Conditions. *Scientific Reports* **2021**, *11*, 1–13, doi:10.1038/s41598-021-03532-0.
168. Vargas, C.A.; Cantarero, S.I.; Sepúlveda, J.; Galán, A.; de Pol-Holz, R.; Walker, B.; Schneider, W.; Farías, L.; D’Ottone, M.C.; Walker, J.; et al. A Source of Isotopically Light Organic Carbon in a Low-PH Anoxic Marine Zone. *Nature Communications* **2021**, *12*, 1–11, doi:10.1038/s41467-021-21871-4.
169. Vargas, C.A.; Cuevas, L.A.; Broitman, B.R.; San Martin, V.A.; Lagos, N.A.; Gaitán-Espitia, J.D.; Dupont, S. Upper Environmental PCO₂ Drives Sensitivity to Ocean Acidification in Marine Invertebrates. *Nature Climate Change* **2022**, *12*, 200–207, doi:10.1038/s41558-021-01269-2.
170. Navarro, J.M.; Torres, R.; Acuña, K.; Duarte, C.; Manríquez, P.H.; Lardies, M.; Lagos, N.A.; Vargas, C.; Aguilera, V. Impact of Medium-Term Exposure to Elevated PCO₂ Levels on the Physiological Energetics of the Mussel *Mytilus Chilensis*. *Chemosphere* **2013**, *90*, 1242–1248, doi:10.1016/J.CHEMOSPHERE.2012.09.063.
171. Vargas, C.A.; Lagos, N.A.; Lardies, M.A.; Duarte, C.; Manríquez, P.H.; Aguilera, V.M.; Broitman, B.; Widdicombe, S.; Dupont, S. Species-Specific Responses to Ocean Acidification Should Account for Local Adaptation and Adaptive Plasticity. *Nature Ecology & Evolution* **2017**, *1*, 1–7, doi:10.1038/s41559-017-0084.
172. Castillo, N.; Saavedra, L.M.; Vargas, C.A.; Gallardo-Escárate, C.; Détrée, C. Ocean Acidification and Pathogen Exposure Modulate the Immune Response of the Edible Mussel *Mytilus Chilensis*. *Fish & Shellfish Immunology* **2017**, *70*, 149–155, doi:10.1016/J.FSI.2017.08.047.
173. Saavedra, L.M.; Parra, D.; Martin, V.S.; Lagos, N.A.; Vargas, C.A. Local Habitat Influences on Feeding and Respiration of the Intertidal Mussels *Perumytilus Purpuratus* Exposed to Increased PCO₂ Levels. *Estuaries and Coasts* **2017**, *41*, 1118–1129, doi:10.1007/S12237-017-0333-Z.
174. Martin, V.A.S.; Gelcich, S.; Vásquez Lavín, F.; Ponce Oliva, R.D.; Hernández, J.I.; Lagos, N.A.; Birchenough, S.N.R.; Vargas, C.A. Linking Social Preferences and Ocean Acidification Impacts in Mussel Aquaculture. *Scientific Reports* **2019**, *9*, 1–9, doi:10.1038/s41598-019-41104-5.
175. Ramajo, L.; Osoreo, S.J.; Lagos, N.A.; Broitman, B.R.; Navarro, J.M.; Vargas, C.A.; Manríquez, P.H.; Lardies, M.A. Estuarine Conditions More than PH Modulate the Physiological Flexibility of Mussel *Perumytilus Purpuratus* Populations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2021**, *249*, 107098, doi:10.1016/J.ECSS.2020.107098.

176. Yévenes, M.; Núñez-Acuña, G.; Gallardo-Escárate, C.; Gajardo, G. Adaptive Differences in Gene Expression in Farm-Impacted Seedbeds of the Native Blue Mussel *Mytilus Chilensis*. *Frontiers in Genetics* **2021**, *12*, 799, doi:10.3389/FGENE.2021.666539/BIBTEX.
177. Chuvieco, E. Fundamentos de Teledetección Espacial. In; Estudios Geográficos, 1998; Vol. 59, p. 135.
178. Chuvieco, E. Teledetección Ambiental: La Observación de La Tierra Desde El Espacio. In; Editorial Ariel Colección Ariel Ciencia Nueva, 2010; p. 592.
179. MARTÍNEZ VEGA, J.; MARTÍN ISABEL, M.P. *Guía Didáctica de Teledetección y Medio Ambiente*; MARTÍNEZ VEGA, J., M.I.M.P., Ed.; Red Nacional de Teledetección Ambiental: Madrid, 2010;
180. Davids, J.C.; Rutten, M.M.; Shah, R.D.T.; Shah, D.N.; Devkota, N.; Izeboud, P.; Pandey, A.; van de Giesen, N. Quantifying the Connections—Linkages between Land-Use and Water in the Kathmandu Valley, Nepal. *Environmental Monitoring and Assessment* **2018**, *190*, 1–17, doi:10.1007/S10661-018-6687-2/TABLES/2.
181. Jerlov, N.G. Marine Optics. *Elsevier Oceanography Series* **1976**, 247.
182. TYLER, J. Optical Oceanography. . *Limnology and Oceanography* **1968**, *13*, 731–732, doi:10.4319/LO.1968.13.4.0731.
183. Cantón Garbín, M.; Guerra, A.H. La Teledetección de Los Océanos Desde El Espacio. *Revista Española de Física* **2008**, *5*.
184. Gordon, H.R.; Ahn, J.-H. Evolution of Ocean Color Atmospheric Correction: 1970–2005. *Remote Sensing* **2021**, *Vol. 13*, Page 5051 **2021**, *13*, 5051, doi:10.3390/RS13245051.
185. Keller, S.; Maier, P.M.; Riese, F.M.; Norra, S.; Holbach, A.; Börsig, N.; Wilhelms, A.; Moldaenke, C.; Zaake, A.; Hinz, S. Hyperspectral Data and Machine Learning for Estimating CDOM, Chlorophyll a, Diatoms, Green Algae and Turbidity. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2018**, *Vol. 15*, Page 1881 **2018**, *15*, 1881, doi:10.3390/IJERPH15091881.
186. Hooker, S.B.; Houskeeper, H.F.; Lind, R.N.; Suzuki, K. One- and Two-Band Sensors and Algorithms to Derive ACDOM(440) from Global Above- and In-Water Optical Observations. *Sensors* **2021**, *Vol. 21*, Page 5384 **2021**, *21*, 5384, doi:10.3390/S21165384.
187. Joshi, I.D.; D'Sa, E.J.; Osburn, C.L.; Bianchi, T.S.; Ko, D.S.; Oviedo-Vargas, D.; Arellano, A.R.; Ward, N.D. Assessing Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) Distribution, Stocks, and Fluxes in Apalachicola Bay Using Combined Field, VIIRS Ocean Color, and Model Observations. *Remote Sensing of Environment* **2017**, *191*, 359–372, doi:10.1016/J.RSE.2017.01.039.
188. Shanmugam, P. New Models for Retrieving and Partitioning the Colored Dissolved Organic Matter in the Global Ocean: Implications for Remote Sensing. *Remote Sensing of Environment* **2011**, *115*, 1501–1521, doi:10.1016/J.RSE.2011.02.009.

189. Swan, C.M.; Nelson, N.B.; Siegel, D.A.; Fields, E.A. A Model for Remote Estimation of Ultraviolet Absorption by Chromophoric Dissolved Organic Matter Based on the Global Distribution of Spectral Slope. *Remote Sensing of Environment* **2013**, *136*, 277–285, doi:10.1016/J.RSE.2013.05.009.
190. Jiang, G.; Ma, R.; Duan, H.; Loiselle, S.A.; Xu, J.; Liu, D. Remote Determination of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Lakes, China. *International Journal of Digital Earth* **2014**, *7*, 897–915, doi:10.1080/17538947.2013.805261.
191. Kutser, T.; Verpoorter, C.; Paavel, B.; Tranvik, L.J. Estimating Lake Carbon Fractions from Remote Sensing Data. *Remote Sensing of Environment* **2015**, *157*, 138–146, doi:10.1016/J.RSE.2014.05.020.
192. Mannino, A.; Russ, M.E.; Hooker, S.B. Algorithm Development and Validation for Satellite-Derived Distributions of DOC and CDOM in the U.S. Middle Atlantic Bight. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **2008**, *113*, 7051, doi:10.1029/2007JC004493.
193. Toming, K.; Kutser, T.; Laas, A.; Sepp, M.; Paavel, B.; Nõges, T. First Experiences in Mapping Lake Water Quality Parameters with Sentinel-2 MSI Imagery. *Remote Sensing 2016, Vol. 8, Page 640* **2016**, *8*, 640, doi:10.3390/RS8080640.
194. Watanabe, F.; Alcântara, E.; Curtarelli, M.; Kampel, M.; Stech, J. Landsat-Based Remote Sensing of the Colored Dissolved Organic Matter Absorption Coefficient in a Tropical Oligotrophic Reservoir. *Remote Sensing Applications: Society and Environment* **2018**, *9*, 82–90, doi:10.1016/J.RSASE.2017.12.004.
195. Kishino, M.; Tanaka, A.; Ishizaka, J. Retrieval of Chlorophyll a, Suspended Solids, and Colored Dissolved Organic Matter in Tokyo Bay Using ASTER Data. *Remote Sensing of Environment* **2005**, *99*, 66–74, doi:10.1016/J.RSE.2005.05.016.
196. Zhu, W.; Yu, Q.; Tian, Y.Q.; Becker, B.L.; Zheng, T.; Carrick, H.J. An Assessment of Remote Sensing Algorithms for Colored Dissolved Organic Matter in Complex Freshwater Environments. *Remote Sensing of Environment* **2014**, *140*, 766–778, doi:10.1016/J.RSE.2013.10.015.
197. Menken, K.D.; Brezonik, P.L.; Bauer, M.E. Influence of Chlorophyll and Colored Dissolved Organic Matter (CDOM) on Lake Reflectance Spectra: Implications for Measuring Lake Properties by Remote Sensing. *Lake and Reservoir Management* **2006**, *22*, 179–190, doi:10.1080/07438140609353895.
198. Shang, Y.; Liu, G.; Wen, Z.; Jacinthe, P.A.; Song, K.; Zhang, B.; Lyu, L.; Li, S.; Wang, X.; Yu, X. Remote Estimates of CDOM Using Sentinel-2 Remote Sensing Data in Reservoirs with Different Trophic States across China. *J Environ Manage* **2021**, *286*, doi:10.1016/J.JENVMAN.2021.112275.
199. Brezonik, P.; Menken, K.D.; Bauer, M. Landsat-Based Remote Sensing of Lake Water Quality Characteristics, Including Chlorophyll and Colored Dissolved Organic Matter (CDOM). *Lake and Reservoir Management* **2005**, *21*, 373–382, doi:10.1080/07438140509354442.

200. Concha, J.A.; Schott, J.R. Atmospheric Correction for Landsat 8 over Case 2 Waters. *Earth Observing Systems XX* **2015**, *9607*, 188–203, doi:10.1117/12.2188345.
201. Concha, J.A.; Schott, J.R. Retrieval of Color Producing Agents in Case 2 Waters Using Landsat 8. *Remote Sensing of Environment* **2016**, *185*, 95–107, doi:10.1016/J.RSE.2016.03.018.
202. Camacho Valdez, V.; Ruiz-Luna, A. Effects of Land Use Changes on Ecosystem Services Value Provided By Coastal Wetlands: Recent and Future Landscape Scenarios. *Journal of Coastal Zone Management* **2016**, *19*, doi:10.4172/2473-3350.1000418.
203. Monprapussorn, S. Impact of Climate and Land Use Change on Ecosystem Services: A Case Study of Samutsakorn Province, Thailand. *Ecological Informatics* **2018**, *47*, 45–49, doi:10.1016/J.ECOINF.2017.08.007.
204. Stedmon, C.A.; Markager, S.; Søndergaard, M.; Vang, T.; Laubel, A.; Borch, N.H.; Windelin, A. Dissolved Organic Matter (DOM) Export to a Temperate Estuary: Seasonal Variations and Implications of Land Use. *Estuaries and Coasts* **2006**, *29*, 388–400, doi:10.1007/BF02784988.
205. Cai, W.J. Estuarine and Coastal Ocean Carbon Paradox: CO₂ Sinks or Sites of Terrestrial Carbon Incineration? *Annual Review of Marine Science* **2011**, *3*, 123–145, doi:10.1146/ANNUREV-MARINE-120709-142723.
206. Spencer, R.G.M.; Aiken, G.R.; Dornblaser, M.M.; Butler, K.D.; Holmes, R.M.; Fiske, G.; Mann, P.J.; Stubbins, A. Chromophoric Dissolved Organic Matter Export from U.S. Rivers. *Geophysical Research Letters* **2013**, *40*, 1575–1579, doi:10.1002/GRL.50357.
207. Das, S.; Mangwani, N. Ocean Acidification and Marine Microorganisms: Responses and Consequences. *Oceanologia* **2015**, *57*, 349–361, doi:10.1016/J.OCEANO.2015.07.003.
208. Das, S.; Das, I.; Giri, S.; Chanda, A.; Maity, S.; Lotlikar, A.A.; Kumar, T.S.; Akhand, A.; Hazra, S. Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) Variability over the Continental Shelf of the Northern Bay of Bengal. *Oceanologia* **2017**, *59*, 271–282, doi:10.1016/J.OCEANO.2017.03.002.
209. Das, S.; Hazra, S.; Lotlikar, A.A.; Das, I.; Giri, S.; Chanda, A.; Akhand, A.; Maity, S.; Kumar, T.S. Delineating the Relationship between Chromophoric Dissolved Organic Matter (CDOM) Variability and Biogeochemical Parameters in a Shallow Continental Shelf. *The Egyptian Journal of Aquatic Research* **2016**, *42*, 241–248, doi:10.1016/J.EJAR.2016.08.001.
210. Bauer, J.E.; Cai, W.J.; Raymond, P.A.; Bianchi, T.S.; Hopkinson, C.S.; Regnier, P.A.G. The Changing Carbon Cycle of the Coastal Ocean. *Nature* **2013**, *504*, 61–70, doi:10.1038/nature12857.

211. Alvarez-Garretón, C.; Lara, A.; Boisier, J.P.; Galleguillos, M. The Impacts of Native Forests and Forest Plantations on Water Supply in Chile. *Forests* **2019**, *Vol. 10*, Page 473 **2019**, *10*, 473, doi:10.3390/F10060473.
212. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile Biblioteca Del Congreso Nacional de Chile - BCN. Territorial Information of Chile, Mapoteca Available online: <https://www.bcn.cl/portal/> (accessed on 14 January 2020).
213. Dirección General de Aguas Dirección General de Aguas (DGA) Chilean Ministry of Public Works. Hydro-Meteorological Information Available online: <https://dga.mop.gob.cl/Paginas/default.aspx> (accessed on 10 March 2021).
214. Subiabre, A.; Rojas, C. Geografía Física de La Región de Los Lagos. In; Ediciones Universidad Austral de Chile. Dirección de Investigación y Desarrollo: Valdivia, 1994; p. 118.
215. Villalobos, L.; Parra, O.; Grandjean, M.; Jaque, E.; Woelfl, S.; Campos, H. A Study of the River Basins and Limnology of Five Humic Lakes on Chiloé Island. *Revista chilena de historia natural* **2003**, *76*, 563–590, doi:10.4067/S0716-078X2003000400003.
216. Lara, C.; Miranda, M.; Montecino, V.; Iriarte, J.L. Chlorophyll-a MODIS Mesoscale Variability in the Inner Sea of Chiloé, Patagonia, Chile (41-43°S): Patches and Gradients? *Revista de biología marina y oceanografía* **2010**, *45*, 217–225, doi:10.4067/S0718-19572010000200003.
217. Suchet, P.A.; Probst, J.-L.; Ludwig, W. Worldwide Distribution of Continental Rock Lithology: Implications for the Atmospheric/Soil CO₂ Uptake by Continental Weathering and Alkalinity River Transport to the Oceans. *Global Biogeochemical Cycles* **2003**, *17*, n/a-n/a, doi:10.1029/2002GB001891.
218. Europea, C.; Investigación, C.C. de; Desarrollo, D.G. de C.I. y; Sostenibilidad, I. de M.A. y *Atlas de Suelos de America Latina y El Caribe*; Montanarella, L., Cruz Gaistardo, C., Barceló, S., Vargas, R., Mendonça Santos Brefin, M., Comerma, J., Angelini, M., Jones, A., Ravina da Silva, M., Encina Rojas, A., Gardi, C., Vara Rodríguez, M., Schad, P., Muñiz Ugarte, O., Krasilnikov, P., Eds.; Oficina de Publicaciones, 2015;
219. Pinilla, M.E. *Informe Final. Convenio Asesoría Integral Para La Toma de Decisiones En Pesca*; 2011;
220. Palma, S.; Cabello, F.; Silva, N.; Canepa, A. Siphonophores of the Chiloé Inland Sea: Biodiversity, Spatial Distribution and Environmental Association. *Marine Biodiversity* **2017**, *48*, 1731–1742, doi:10.1007/S12526-017-0662-Y.
221. Vergara-Jara, M.J.; DeGrandpre, M.D.; Torres, R.; Beatty, C.M.; Cuevas, L.A.; Alarcón, E.; Iriarte, J.L. Seasonal Changes in Carbonate Saturation State and Air-Sea CO₂ Fluxes During an Annual Cycle in a Stratified-Temperate Fjord (Reloncaví Fjord, Chilean Patagonia). *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* **2019**, *124*, 2851–2865, doi:10.1029/2019JG005028.

222. Lagos, L.; Uriarte, I.; Yany, G. Evaluación Del Potencial Reproductivo Del Chorito (*Mytilus Chilensis*) de Dos Poblaciones Naturales Sometidas a Diferentes Temperaturas de Acondicionamiento. *Latin American Journal of Aquatic Research* **2012**, *40*, 389–397, doi:10.3856/VOL40-ISSUE2-FULLTEXT-13.
223. Holm-Hansen, O.; Riemann, B. Chlorophyll a Determination: Improvements in Methodology. *Oikos* **1978**, *30*, 438, doi:10.2307/3543338.
224. Joint Global Ocean Flux Study (JGOFS) *Protocols. Chapter 14. Measurement of Chlorophyll a and Phaeopigments by Fluorometric Analysis*; National Science Foundation, 1994;
225. Hunt, C.W.; Salisbury, J.E.; Vandemark, D.; McGillis, W. Contrasting Carbon Dioxide Inputs and Exchange in Three Adjacent New England Estuaries. *Estuaries and Coasts* **2010**, *34*, 68–77, doi:10.1007/S12237-010-9299-9.
226. Pierrot, D.E.L.; Wallace, D.W.R. MS Excel Program Developed for CO₂ System Calculations. Available online: https://cdiac.ess-dive.lbl.gov/ftp/co2sys/CO2SYS_calc_XLS_v2.1/ (accessed on 16 April 2022).
227. APHA Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *21st Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington DC, USA, 2005*, 940, doi:<https://www.standardmethods.org/doi/book/10.2105/SMWW.2882>.
228. Coble, P.G.; del Castillo, C.E.; Avril, B. Distribution and Optical Properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* **1998**, *45*, 2195–2223, doi:10.1016/S0967-0645(98)00068-X.
229. Murphy, K.R.; Butler, K.D.; Spencer, R.G.M.; Stedmon, C.A.; Boehme, J.R.; Aiken, G.R. Measurement of Dissolved Organic Matter Fluorescence in Aquatic Environments: An Interlaboratory Comparison. *Environ Sci Technol* **2010**, *44*, 9405–9412, doi:10.1021/ES102362T.
230. Cawley, K.M.; Butler, K.D.; Aiken, G.R.; Larsen, L.G.; Huntington, T.G.; McKnight, D.M. Identifying Fluorescent Pulp Mill Effluent in the Gulf of Maine and Its Watershed. *Mar Pollut Bull* **2012**, *64*, 1678–1687, doi:10.1016/J.MARPOLBUL.2012.05.040.
231. Nimptsch, J.; Woelfl, S.; Osorio, S.; Valenzuela, J.; Ebersbach, P.; von Tuempling, W.; Palma, R.; Encina, F.; Figueroa, D.; Kamjunke, N.; et al. Tracing Dissolved Organic Matter (DOM) from Land-Based Aquaculture Systems in North Patagonian Streams. *Science of The Total Environment* **2015**, *537*, 129–138, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2015.07.160.
232. Porter, K.G.; Feig, Y.S. The Use of DAPI for Identifying and Counting Aquatic Microflora. *Limnology and Oceanography* **1980**, *25*, 943–948, doi:10.4319/LO.1980.25.5.0943.

233. Lee, S.; Fuhrman, J.A. Relationships between Biovolume and Biomass of Naturally Derived Marine Bacterioplankton. *Applied and Environmental Microbiology* **1987**, *53*, 1298–1303, doi:10.1128/AEM.53.6.1298-1303.1987.
234. USGS Earth Explorer. Data Set Images of Landsat 8 Collection Level-1 Available online: <https://earthexplorer.usgs.gov/> (accessed on 15 January 2020).
235. Behrenfeld, M.J.; Westberry, T.K.; Boss, E.S.; O'Malley, R.T.; Siegel, D.A.; Wiggert, J.D.; Franz, B.A.; McClain, C.R.; Feldman, G.C.; Doney, S.C.; et al. Satellite-Detected Fluorescence Reveals Global Physiology of Ocean Phytoplankton. *Biogeosciences* **2009**, *6*, 779–794, doi:10.5194/BG-6-779-2009.
236. Saldías, G.S.; Sobarzo, M.; Largier, J.; Moffat, C.; Letelier, R. Seasonal Variability of Turbid River Plumes off Central Chile Based on High-Resolution MODIS Imagery. *Remote Sensing of Environment* **2012**, *123*, 220–233, doi:10.1016/J.RSE.2012.03.010.
237. Saldías, G.S.; Sobarzo, M.; Quiñones, R. Freshwater Structure and Its Seasonal Variability off Western Patagonia. *Progress in Oceanography* **2019**, *174*, 143–153, doi:10.1016/J.POCEAN.2018.10.014.
238. Saldías, G.S.; Lara, C. Satellite-Derived Sea Surface Temperature Fronts in a River-Influenced Coastal Upwelling Area off Central–Southern Chile. *Regional Studies in Marine Science* **2020**, *37*, 101322, doi:10.1016/J.RSMA.2020.101322.
239. Centro de Ciencia Del Clima y La Resiliencia (CR)2 Available online: <https://www.cr2.cl/> (accessed on 14 January 2022).
240. Congedo, L. Semi-Automatic Classification Plugin: A Python Tool for the Download and Processing of Remote Sensing Images in QGIS. *Journal of Open Source Software* **2021**, *6*, 3172, doi:10.21105/JOSS.03172.
241. D'Sa, E.J.; Miller, R.L. Bio-Optical Properties in Waters Influenced by the Mississippi River during Low Flow Conditions. *Remote Sensing of Environment* **2003**, *84*, 538–549, doi:10.1016/S0034-4257(02)00163-3.
242. Hao, S.; Zhu, F.; Cui, Y. Land Use and Land Cover Change Detection and Spatial Distribution on the Tibetan Plateau. *Scientific Reports 2021 11:1* **2021**, *11*, 1–13, doi:10.1038/s41598-021-87215-w.
243. Yin, H.; Khamzina, A.; Pflugmacher, D.; Martius, C. Forest Cover Mapping in Post-Soviet Central Asia Using Multi-Resolution Remote Sensing Imagery. *Scientific Reports 2017 7:1* **2017**, *7*, 1–11, doi:10.1038/s41598-017-01582-x.
244. FAO *Forest Resources Assessment 1990. Survey of Tropical Forest Cover and Study of Change Processes*; Roma, 1996;
245. Peralta-Rivero, C.; Torrico-Albino, J.C.; Vos, V.A.; Galindo-Mendoza, M.G.; Contreras-Servín, C. Rates of Land Cover Changes and Deforestation (1986-2011) in the Municipality of Riberalta, Bolivian Amazon. *Ecología en Bolivia* **2015**, *50*, 91–114.

246. Ogallo, L.; Gbeckor-Kove, N. *Climate Variations Drought and Desertification. Report of the CCL Reporteur on Drought and Desertification in Warm Climates to the Tenth Session of the Commission for Climatology*; World Climate Programme/WCAP-7, W.-No. 286, Ed.; WMO/TD; World Meteorological Organization (WMO): Geneva, 1989;
247. Osma, N.; Vargas, C.A.; Algueró-Muñíz, M.; Bach, L.T.; Gómez, M.; Horn, H.G.; Ludwig, A.; Packard, T.T.; Riebesell, U.; Romero-Kutzner, V.; et al. Ocean Acidification Induces Distinct Metabolic Responses in Subtropical Zooplankton under Oligotrophic Conditions and after Simulated Upwelling. *Science of The Total Environment* **2022**, *810*, 152252, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2021.152252.
248. Turley, C.; Gattuso, J.P. Future Biological and Ecosystem Impacts of Ocean Acidification and Their Socioeconomic-Policy Implications. *Current Opinion in Environmental Sustainability* **2012**, *4*, 278–286, doi:10.1016/J.COSUST.2012.05.007.
249. Doney, S.C.; Busch, D.S.; Cooley, S.R.; Kroeker, K.J. The Impacts of Ocean Acidification on Marine Ecosystems and Reliant Human Communities. *Annual Review of Environment and Resources* **2020**, *45*, 83–112, doi:10.1146/ANNUREV-ENVIRON-012320-083019.
250. Falkenberg, L.J.; Bellerby, R.G.J.; Connell, S.D.; Fleming, L.E.; Maycock, B.; Russell, B.D.; Sullivan, F.J.; Dupont, S. Ocean Acidification and Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2020**, *Vol. 17*, Page 4563 **2020**, *17*, 4563, doi:10.3390/IJERPH17124563.
251. Gholizadeh, M.H.; Melesse, A.M.; Reddi, L. A Comprehensive Review on Water Quality Parameters Estimation Using Remote Sensing Techniques. *Sensors* **2016**, *Vol. 16*, Page 1298 **2016**, *16*, 1298, doi:10.3390/S16081298.
252. Humborg, C.; Mörtz, C.M.; Sundbom, M.; Borg, H.; Blenckner, T.; Giesler, R.; Ittekkot, V. CO₂ Supersaturation along the Aquatic Conduit in Swedish Watersheds as Constrained by Terrestrial Respiration, Aquatic Respiration and Weathering. *Global Change Biology* **2010**, *16*, 1966–1978, doi:10.1111/J.1365-2486.2009.02092.X.
253. Zhao, J.; Cao, W.; Xu, Z.; Ai, B.; Yang, Y.; Jin, G.; Wang, G.; Zhou, W.; Chen, Y.; Chen, H.; et al. Estimating CDOM Concentration in Highly Turbid Estuarine Coastal Waters. *Journal of Geophysical Research: Oceans* **2018**, *123*, 5856–5873, doi:10.1029/2018JC013756.
254. Wilkinson, G.M.; Carpenter, S.R.; Cole, J.J.; Pace, M.L.; Yang, C. Terrestrial Support of Pelagic Consumers: Patterns and Variability Revealed by a Multilake Study. *Freshwater Biology* **2013**, *58*, 2037–2049, doi:10.1111/FWB.12189.
255. Martínez-Pérez, A.M.; Catalá, T.S.; Nieto-Cid, M.; Otero, J.; Álvarez, M.; Emelianov, M.; Reche, I.; Álvarez-Salgado, X.A.; Arístegui, J. Dissolved Organic Matter (DOM) in the Open Mediterranean Sea. II: Basin-Wide Distribution and Drivers of Fluorescent DOM. *Progress in Oceanography* **2019**, *170*, 93–106, doi:10.1016/J.POCEAN.2018.10.019.

256. Lambert, T.; Teodoru, C.R.; Nyoni, F.C.; Bouillon, S.; Darchambeau, F.; Massicotte, P.; Borges, A. v. Along-Stream Transport and Transformation of Dissolved Organic Matter in a Large Tropical River. *Biogeosciences* **2016**, *13*, 2727–2741, doi:10.5194/BG-13-2727-2016.
257. Pantoja, S.; Luis Iriarte, J.; Daneri, G. Oceanography of the Chilean Patagonia. *Continental Shelf Research* **2011**, *31*, 149–153, doi:10.1016/J.CSR.2010.10.013.
258. Tzortziou, M.; Osburn, C.L.; Neale, P.J. Photobleaching of Dissolved Organic Material from a Tidal Marsh-Estuarine System of the Chesapeake Bay†. *Photochemistry and Photobiology* **2007**, *83*, 782–792, doi:10.1111/J.1751-1097.2007.00142.X.
259. Curra-Sánchez, E.D.; Lara, C.; Cornejo-D’Ottone, M.; Nimptsch, J.; Aguayo, M.; Broitman, B.R.; Saldías, G.S.; Vargas, C.A. Contrasting Land-Uses in Two Small River Basins Impact the Colored Dissolved Organic Matter Concentration and Carbonate System along a River-Coastal Ocean Continuum. *Science of The Total Environment* **2022**, *806*, 150435, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2021.150435.
260. Grunert, B.K.; Tzortziou, M.; Neale, P.; Menendez, A.; Hernes, P. DOM Degradation by Light and Microbes along the Yukon River-Coastal Ocean Continuum. *Scientific Reports 2021 11:1* **2021**, *11*, 1–14, doi:10.1038/s41598-021-89327-9.
261. Shen, J.; Wang, H. v. Determining the Age of Water and Long-Term Transport Timescale of the Chesapeake Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2007**, *74*, 585–598, doi:10.1016/J.ECSS.2007.05.017.
262. Dávila, P.M.; Figueroa, D.; Müller, E. Freshwater Input into the Coastal Ocean and Its Relation with the Salinity Distribution off Austral Chile (35–55°S). *Continental Shelf Research* **2002**, *22*, 521–534, doi:10.1016/S0278-4343(01)00072-3.
263. Iriarte, J.L.; Pantoja, S.; Daneri, G.; Iriarte, J.L.; Pantoja, S.; Daneri, G. Oceanographic Processes in Chilean Fjords of Patagonia: From Small to Large-Scale Studies. *Progress in Oceanography* **2014**, *129*, 1–7, doi:10.1016/J.POCEAN.2014.10.004.
264. Pérez-Santos, I.; Díaz, P.A.; Silva, N.; Garreaud, R.; Montero, P.; Henríquez-Castillo, C.; Barrera, F.; Linford, P.; Amaya, C.; Contreras, S.; et al. Oceanography Time Series Reveals Annual Asynchrony Input between Oceanic and Estuarine Waters in Patagonian Fjords. *Science of The Total Environment* **2021**, *798*, 149241, doi:10.1016/J.SCITOTENV.2021.149241.
265. Lara, C.; Saldías, G.S.; Tapia, F.J.; Iriarte, J.L.; Broitman, B.R. Interannual Variability in Temporal Patterns of Chlorophyll-a and Their Potential Influence on the Supply of Mussel Larvae to Inner Waters in Northern Patagonia (41–44°S). *Journal of Marine Systems* **2016**, *155*, 11–18, doi:10.1016/J.JMARSYS.2015.10.010.
266. Vásquez, S.I.; Belén De La Torre, M.; Saldías, G.S.; Montecinos, A.; Lausch, A.; Bumberger, J.; Oppelt, N. Meridional Changes in Satellite Chlorophyll and

- Fluorescence in Optically-Complex Coastal Waters of Northern Patagonia. *Remote Sensing* 2021, Vol. 13, Page 1026 **2021**, 13, 1026, doi:10.3390/RS13051026.
267. Saldías, G.S.; Hernández, W.; Lara, C.; Muñoz, R.; Rojas, C.; Vásquez, S.; Pérez-Santos, I.; Soto-Mardones, L. Seasonal Variability of SST Fronts in the Inner Sea of Chiloé and Its Adjacent Coastal Ocean, Northern Patagonia. *Remote Sensing* 2021, Vol. 13, Page 181 **2021**, 13, 181, doi:10.3390/RS13020181.
 268. Zhang, Y.; Liu, X.; Wang, M.; Qin, B. Compositional Differences of Chromophoric Dissolved Organic Matter Derived from Phytoplankton and Macrophytes. *Organic Geochemistry* **2013**, 55, 26–37, doi:10.1016/J.ORGGEOCHEM.2012.11.007.
 269. Iriarte, J.L.; González, H.E.; Liu, K.K.; Rivas, C.; Valenzuela, C. Spatial and Temporal Variability of Chlorophyll and Primary Productivity in Surface Waters of Southern Chile (41.5–43° S). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2007**, 74, 471–480, doi:10.1016/J.ECSS.2007.05.015.
 270. Silva, N. Dissolved Oxygen, PH, and Nutrients in the Austral Chilean Channels and Fjords. In *Progress in the oceanographic knowledge of Chilean interior waters, from Puerto Montt to Cape Horn*; Silva, N. & P.S., Ed.; Comité Oceanográfico Nacional - Pontificia Universidad Católica de Valparaíso: Valparaíso, 2008; pp. 37–43.
 271. Silva, N.; Vargas, C.A. Hypoxia in Chilean Patagonian Fjords. *Progress in Oceanography* **2014**, 129, 62–74, doi:10.1016/J.POCEAN.2014.05.016.
 272. FAO *World Food and Agriculture – Statistical Yearbook 2021*; FAO: Roma, 2021; Vol. 2021; ISBN 978-92-5-134332-6.
 273. Amiotte, S.P.; Probst, J.-L.; Ludwig, W. Worldwide Distribution of Continental Rock Lithology: Implications for the Atmospheric/Soil CO₂ Uptake by Continental Weathering and Alkalinity River Transport to the Oceans. *Global Biogeochemical Cycles* **2003**, 17, n/a-n/a, doi:10.1029/2002GB001891.
 274. Dürr, H.H.; Meybeck, M.; Dürr, S.H. Lithologic Composition of the Earth's Continental Surfaces Derived from a New Digital Map Emphasizing Riverine Material Transfer. *Global Biogeochemical Cycles* **2005**, 19, doi:10.1029/2005GB002515.
 275. Dürr, H.H.; Meybeck, M.; Hartmann, J.; Laruelle, G.G.; Roubéix, V. Global Spatial Distribution of Natural Riverine Silica Inputs to the Coastal Zone. *Biogeosciences* **2011**, 8, 597–620, doi:10.5194/BG-8-597-2011.
 276. Gurumurthy, G.P.; Balakrishna, K.; Riotte, J.; Braun, J.J.; Audry, S.; Shankar, U.H.N.; Manjunatha, B.R. Controls on Intense Silicate Weathering in a Tropical River, Southwestern India. *Chemical Geology* **2012**, 300–301, 61–69, doi:10.1016/J.CHEMGEO.2012.01.016.
 277. Tsering, T.; Abdel Wahed, M.S.M.; Iftekhar, S.; Sillanpää, M. Major Ion Chemistry of the Teesta River in Sikkim Himalaya, India: Chemical Weathering and Assessment of Water Quality. *Journal of Hydrology: Regional Studies* **2019**, 24, 100612, doi:10.1016/J.EJRH.2019.100612.

278. Tipper, E.T.; Bickle, M.J.; Galy, A.; West, A.J.; Pomiès, C.; Chapman, H.J. The Short Term Climatic Sensitivity of Carbonate and Silicate Weathering Fluxes: Insight from Seasonal Variations in River Chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2006**, *70*, 2737–2754, doi:10.1016/J.GCA.2006.03.005.
279. Khan, N.I.; Begham, F.M. Spatial and Temporal Variations of Silica in a Disturbed Tropical River Basin Aquaculture View Project Soil Erosion View Project. *Sains Malays* **2010**, *39*, 189–198.
280. Conley, D.J.; Likens, G.E.; Buso, D.C.; Saccone, L.; Bailey, S.W.; Johnson, C.E. Deforestation Causes Increased Dissolved Silicate Losses in the Hubbard Brook Experimental Forest. *Global Change Biology* **2008**, *14*, 2548–2554, doi:10.1111/J.1365-2486.2008.01667.X.
281. Struyf, E.; Smis, A.; van Damme, S.; Garnier, J.; Govers, G.; van Wesemael, B.; Conley, D.J.; Batelaan, O.; Frot, E.; Clymans, W.; et al. Historical Land Use Change Has Lowered Terrestrial Silica Mobilization. *Nature Communications* **2010** *1:1* **2010**, *1*, 1–7, doi:10.1038/ncomms1128.
282. Meybeck, M.; Vörösmarty, C. Global Transfer of Carbon by Rivers. *IGBP NewsLetter* **200AD**, *37*, 18–19.
283. Regnier, P.; Friedlingstein, P.; Ciais, P.; Mackenzie, F.T.; Gruber, N.; Janssens, I.A.; Laruelle, G.G.; Lauerwald, R.; Luyssaert, S.; Andersson, A.J.; et al. Anthropogenic Perturbation of the Carbon Fluxes from Land to Ocean. *Nature Geoscience* **2013** *6:8* **2013**, *6*, 597–607, doi:10.1038/ngeo1830.
284. Feely, R.A.; Alin, S.R.; Newton, J.; Sabine, C.L.; Warner, M.; Devol, A.; Krembs, C.; Maloy, C. The Combined Effects of Ocean Acidification, Mixing, and Respiration on PH and Carbonate Saturation in an Urbanized Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **2010**, *88*, 442–449, doi:10.1016/J.ECSS.2010.05.004.
285. Thomsen, J.; Casties, I.; Pansch, C.; Körtzinger, A.; Melzner, F. Food Availability Outweighs Ocean Acidification Effects in Juvenile *Mytilus Edulis*: Laboratory and Field Experiments. *Global Change Biology* **2013**, *19*, 1017–1027, doi:10.1111/GCB.12109.
286. Ventura, A.; Schulz, S.; Dupont, S. Maintained Larval Growth in Mussel Larvae Exposed to Acidified Under-Saturated Seawater. *Scientific Reports* **2016** *6:1* **2016**, *6*, 1–9, doi:10.1038/srep23728.
287. Saavedra, L.M.; Saldías, G.S.; Broitman, B.R.; Vargas, C.A. Carbonate Chemistry Dynamics in Shellfish Farming Areas along the Chilean Coast: Natural Ranges and Biological Implications. *ICES Journal of Marine Science* **2021**, *78*, 323–339, doi:10.1093/ICESJMS/FSAA127.
288. Araneda, C.; Larraín, M.A.; Hecht, B.; Narum, S. Adaptive Genetic Variation Distinguishes Chilean Blue Mussels (*Mytilus Chilensis*) from Different Marine Environments. *Ecology and Evolution* **2016**, *6*, 3632–3644, doi:10.1002/ECE3.2110.
289. Widdows, J. Physiological Responses to Pollution. *Marine Pollution Bulletin* **1985**, *16*, 129–134, doi:10.1016/0025-326X(85)90002-5.

290. van Colen, C.; Ong, E.Z.; Briffa, M.; Wethey, D.S.; Abatih, E.; Moens, T.; Woodin, S.A. Clam Feeding Plasticity Reduces Herbivore Vulnerability to Ocean Warming and Acidification. *Nature Climate Change* 2020 10:2 **2020**, 10, 162–166, doi:10.1038/s41558-019-0679-2.



ANEXOS

Anexo 1, artículo 1. **Tabla** de los principales componentes identificados en las muestras de agua de la zona de estudio, mediante EEM-PARAFAC y según la clasificación de Coble et al. (1998) y Fellman et al. (2010).

Component	Maximum excitation (nm)	Maximum emission (nm)	Probable sources*	Coble et al. (1996, 2007)	Fellman et al. (2010)	Descripción general
1	240	458	T	A	Humic-like acids UVC	High molecular weight humic aromatic material, mainly present in wetlands and forest environments.
2	240	392.5	T, A, M	M	Humic-like acids UVA	Low molecular weight humic material
3	300	339	T, A, M		Protein-like	Amino acids free or bound to proteins
4	275	499.5	T	C/A	Humic-like acids UVA	Fulvic acids
5	240	308.5	T, A, M	B	Tyrosine-like	Free or protein-bound amino acids, possible indicator of more degraded peptide material

* **T**, degradation of plants or terrestrial organic material, **A**, autochthonous production, **M**, microbial processing

Anexo 2, artículo 1. **Tabla** resumen de los picos de fluorescencia natural comúnmente observados en la DOM acuática. Las referencias seleccionadas representan los estudios originales que resumieron y nombraron picos de fluorescencia específicos.

Component	Peaks - Ex/Em (nm)	Description	Database component	Reference
C1	240/458	Humic-like acids UVC	C1	Shutova et al. 2014
			C1	Kowalczyk et al. 2009
			C1	Stedmon et al. 2007
			C1	Pitta and Zeri. 2021
			C2	Murphy et al. 2011
C2	240/392.5	Humic-like acids UVA	C2	Osburn et al. 2018
			C2	Stedmon et al. 2007
			C2	Harjung et al. 2019
			C3	Murphy et al. 2011
			C2	Du et al. 2021
C3	300/339	Protein-like	C1	Chen et al. 2018
			C4	Stedmon et al. 2007
			C8	Yamashita et al. 2010

				C1	Stedmon et al. 2011
				C7	Murphy et al. 2006
C4	275/499.5	Fulvic-like acids		C3	Kothawala et al. 2013
				C4	Gonçalves-Araujo et al. 2015
				C2	Vines and Terry. 2020
C5	240/308.5	Tyrosine-like		C5	Murphy et al. 2011
				C5	Wauthy et al. 2018
				C4	Catalá, T. S. et al. 2015
				C5	Osburn et al. 2017
				C5	Stedmon et al. 2007

Anexo 3, artículo 2. **Tabla** parte 1. Algoritmos seleccionados de la literatura aplicados a las imágenes del satélite Landsat 8. La comparación de la CDOM *in situ* y la CDOM estimada a partir de la imagen de satélite, con su respectivo valor r-cuadrado (R2) y error cuadrático medio (RMSE) durante la primavera y el verano austral.

Área aplicada	References	aCDOM	Algorithm name	Satellite algorithm	Austral Summer					
					Colu all station			Colu without a river station		
					Equation of line	R2	RMSE	Equation of line	R2	RMSE
Lake and river	Chen et al., 2017	440	CHEN_17	$aCDOM(440) = 40.75e^{-2.463x}$, $x = Rrs(B3) / Rrs(B4)$	$y = 1.1165x + 0.4388$	0.927	0.138	$y = 2.903x + 0.298$	0.082	0.172
			CHEN_17_1	$aCDOM(440) = 3.078x^{-3.083}$, $x = Rt(B3) / Rt(B4)$	$y = 0.0113x + 0.0045$	0.927	0.001	$y = 0.0295x + 0.003$	0.082	0.002
River of turbid water	Del Castillo and Miller 2008	412	DELCASTILLO_08	$aCDOM(412) = 0.90 (Rrs(570)/Rrs(670)) + 2.34$	$y = 0.3034x + 0.83$	0.721	0.083	$y = -1.2888x + 0.9555$	0.048	0.101
River	D'Sa and Miller 2003	412	DSa_Miller_03	$aCDOM(412) = 0.134 (Rrs(442)/Rrs(510))^{-2.025}$	$y = 0.0101x + 0.0775$	0.706	0.003	$y = -0.111x + 0.087$	0.309	0.002
Lake	Ficek et al., 2011	440	FICEK_11	$aCDOM(440) = 3.65 (Rrs(570)/Rrs(665))^{-1.93}$	$y = 1.2023x + 1.1041$	0.890	0.186	$y = 4.2717x + 0.8621$	0.098	0.229
Lake of turbid water	Kutser et al., 2015	420, 443	KUTSER_15	$aCDOM(\lambda) = a * x^b$, $x = Rrs560/Rrs665$, $Rrs=559/664$	$y = 1.8364x + 0.9629$	0.915	0.247	$y = 5.3535x + 0.6856$	0.087	0.306
Estuary and continental shelf	Mannino et al., 2014	443	MANNINO_14	$X = Ln[(Y - 0.7857) / 56.59] / -31.79$, $X = aCDOM(\lambda)$, $Y = Rrs(412) / Rrs(670)$	$y = 0.0595x + 0.1282$	0.893	0.010	$y = 0.2431x + 0.1138$	0.132	0.011
River	Slonecker et al., 2016	420	SLONECKER_16	$aCDOM(420) = 5.20x^{-2.76}$	$y = 0.0038x + 0.0019$	0.918	0.001	$y = 0.0108x + 0.0013$	0.086	0.000
Coastal waters and open sea	Tiwari and Shanmugam 2011	443	TIWARI_11	$aCDOM(412) = a + bx$, $x = Rrs670/Rrs490$, $ag(412) = 0.00411 + 2.0 * (Rrs670/Rrs490)$, $ag(443) = 0.00129 + 0.6543 * (Rrs670/Rrs490)$	$y = 0.1888x + 0.21$	0.881	0.031	$y = 0.2166x + 0.2078$	0.010	0.038

Anexo 3.1, artículo 2. **Tabla** parte 2. Algoritmos seleccionados de la literatura aplicados a las imágenes del satélite Landsat 8. La comparación de la CDOM *in situ* y la CDOM estimada a partir de la imagen de satélite, con su respectivo valor r-cuadrado (R2) y error cuadrático medio (RMSE) durante la primavera y el verano austral.

Área aplicada	References	aCDOM	Algorithm name	Satellite algorithm	Austral Summer					
					Yaldad all station			Yaldad without a river station		
					Equation of line	R2	RMSE	Equation of line	R2	RMSE
Lake and river	Chen et al., 2017	440	CHEN_17	aCDOM (440) = 40.75e ^{-2.463x} , x = Rrs (B3) / Rrs (B4)	y = 0.3196x + 0.423	0.975	0.077	y = 0.7235x + 0.3425	0.270	0.092
			CHEN_17_1	aCDOM (440) = 3.078x ^{-3.083} , x = Rt (B3) / Rt (B4)	y = 0.0032x + 0.0043	0.975	0.001	y = 0.0073x + 0.0035	0.270	0.000
River of turbid water	Del Castillo and Miller	412	DELCASTILLO_08	aCDOM(412) = 0.90 (Rrs (570)/Rrs (670))+2.34	y = 0.1092x + 0.7621	0.860	0.067	y = 0.3775x + 0.7086	0.113	0.082
River	D'Sa and Miller 2003	412	DSa_Miller_03	aCDOM(412) = 0.134 (Rrs (442)/Rrs (510)) ^{-2.025}	y = 0.003x + 0.0771	0.959	0.001	y = 0.0024x + 0.0772	0.023	0.001
Lake	Ficek et al., 2011	440	FICEK_11	aCDOM(440) = 3.65 (Rrs (570)/Rrs (665)) ^{-1.93}	y = 0.351x + 0.3339	0.985	0.067	y = 0.5682x + 0.2906	0.221	0.083
Lake of turbid water	Kutser et al., 2015	420, 443	KUTSER_15	aCDOM (λ) = a * x ^b , x = Rrs560/Rrs665, Rrs=559/664	y = 0.5284x + 0.9312	0.970	0.142	y = 1.3104x + 0.7754	0.266	0.169
Estuary and continent	Mannino et al., 2014	443	MANNINO_14	X = Ln[(Y - 0.7857) / 56.59] / -31.79, X = aCDOM(λ), Y = Rrs(412) / Rrs(670)	y = 0.0226x + 0.1309	0.918	0.012	y = 0.1071x + 0.1148	0.366	0.011
River	Slonecker et al., 2016	420	SLONECKER_16	aCDOM (420) = 5.20x ^{-2.76}	y = 0.5374x + 0.8888	0.971	0.141	y = 1.3068x + 0.7356	0.267	0.168
Coastal waters and open sea	Tiwari and Shanmugam 2011	443	TIWARI_11	aCDOM (412) = a + bx, x = Rrs670/Rrs490, ag(412) = 0.00411 + 2.0*(Rrs670/Rrs490), ag(443) = 0.00129 + 0.6543*(Rrs670/Rrs490)	y = 0.0595x + 0.1976	0.962	0.018	y = 0.1447x + 0.1806	0.213	0.022

Anexo 3.2, artículo 2. **Tabla** parte 3. Algoritmos seleccionados de la literatura aplicados a las imágenes del satélite Landsat 8. La comparación de la CDOM *in situ* y la CDOM estimada a partir de la imagen de satélite, con su respectivo valor r-cuadrado (R2) y error cuadrático medio (RMSE) durante la primavera y el verano austral.

Área aplicada	References	aCDOM	Algorithm name	Satellite algorithm	Austral Spring					
					Colu all station			Colu without a river station		
					Equation of line	R2	RMSE	Equation of line	R2	RMSE
Lake and river	Chen et al., 2017	440	CHEN_17	aCDOM (440) = 40.75e ^{-2.463x} , x = Rrs (B3) / Rrs (B4)	y = 0.4987x + 0.4158	0.986	0.051	y = 0.2879x + 0.4431	0.218	0.061
			CHEN_17_1	aCDOM (440) = 3.078x ^{-3.083} , x = Rt (B3) / Rt (B4)	y = 0.0051x + 0.0042	0.986	0.001	y = 0.0029x + 0.0045	0.218	0.000
River of turbid water	Del Castillo and Miller	412	DELCASTILLO_08	aCDOM(412) = 0.90 (Rrs (570)/Rrs (670))+2.34	y = 0.1119x + 0.7811	0.677	0.068	y = 0.5614x + 0.723	0.446	0.070
River	D'Sa and Miller 2003	412	DSa_Miller_03	aCDOM(412) = 0.134 (Rrs (442)/Rrs (510)) ^{-2.025}	y = -2.7068x + 7.5482	0.967	0.437	y = -4.9561x + 7.8392	0.556	0.492
Lake	Ficek et al., 2011	440	FICEK_11	aCDOM(440) = 3.65 (Rrs (570)/Rrs (665)) ^{-1.93}	y = 0.3643x + 0.3582	0.987	0.037	y = 0.4527x + 0.3467	0.548	0.046
Lake of turbid water	Kutser et al., 2015	420, 443	KUTSER_15	aCDOM (λ) = a * x ^b , x = Rrs560/Rrs665, Rrs=559/664	y = 0.8307x + 0.9185	0.984	0.093	y = 0.5261x + 0.9579	0.213	0.112
Estuary and continent	Mannino et al., 2014	443	MANNINO_14	X = Ln[(Y - 0.7857) / 56.59] / -31.79, X = aCDOM(λ), Y = Rrs(412) / Rrs(670)	y = 0.0087x + 0.0995	0.873	0.003	y = 0.02765x + 0.09714	0.510	0.003
River	Slonecker et al., 2016	420	SLONECKER_16	aCDOM (420) = 5.20x ^{-2.76}	y = 0.3374x + 1.1436	0.824	0.137	y = 1.2289x + 1.0283	0.482	0.142
Coastal waters and open sea	Tiwari and Shanmugam 2011	443	TIWARI_11	aCDOM (412) = a + bx, x = Rrs670/Rrs490, ag(412) = 0.00411 + 2.0*(Rrs670/Rrs490), ag(443) = 0.00129 + 0.6543*(Rrs670/Rrs490)	y = 0.0701x + 0.2013	0.973	0.010	y = 0.1175x + 0.1951	0.548	0.012

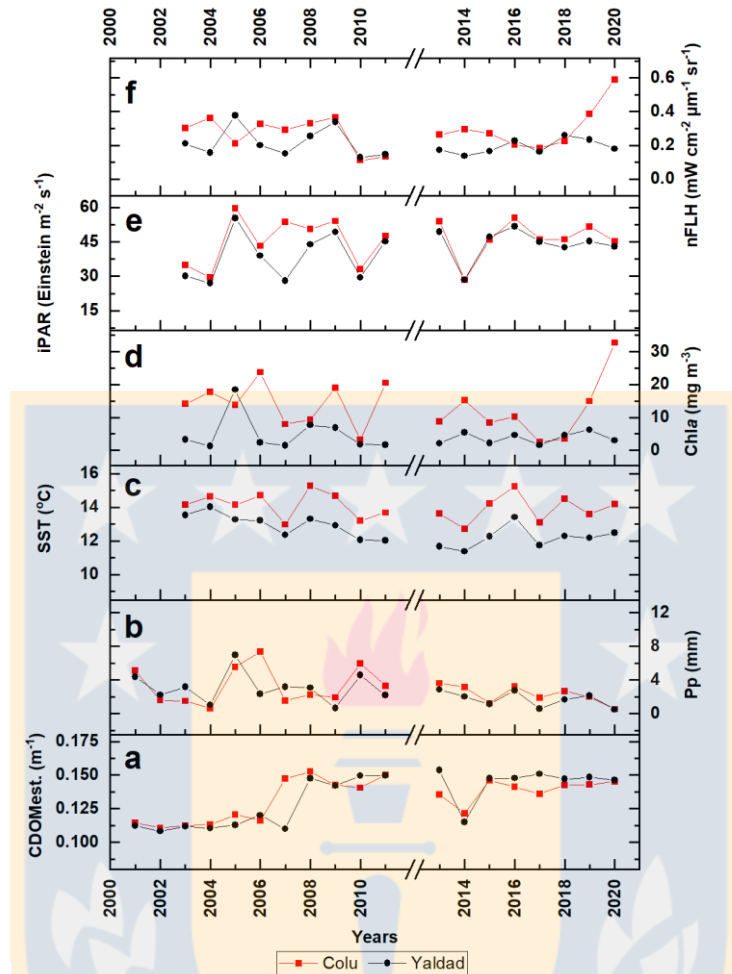
Anexo 3.3, artículo 2. **Tabla** parte 4. Algoritmos seleccionados de la literatura aplicados a las imágenes del satélite Landsat 8. La comparación de la CDOM *in situ* y la CDOM estimada a partir de la imagen de satélite, con su respectivo valor r-cuadrado (R2) y error cuadrático medio (RMSE) durante la primavera y el verano austral.

Área aplicada	References	aCDOM	Algorithm name	Satellite algorithm	Austral Spring					
					Yaldad all station			Yaldad without a river station		
					Equation of line	R2	RMSE	Equation of line	R2	RMSE
Lake and river	Chen et al., 2017	440	CHEN_I7	aCDOM (440) = 40.75e ^{-2.463x} , x = Rrs (B3) / Rrs (B4)	y = 0.1841x + 0.4663	0.982	0.040	y = 0.2104x + 0.4494	0.797	0.049
			CHEN_I7_1	aCDOM (440) = 3.078x ^{-3.083} , x = Rt (B3) / Rt (B4)	y = 0.0019x + 0.0047	0.982	0.000	y = 0.0021x + 0.0046	0.797	0.000
River of turbid water	Del Castillo and Miller	412	DELCASTILLO_08	aCDOM(412) = 0.90 (Rrs (570)/Rrs (670))+2.34	y = 0.2546x - 0.5638	0.961	0.081	y = 0.4173x - 0.6679	0.89	0.068
River	D'Sa and Miller 2003	412	DSa_Miller_03	aCDOM(412) = 0.134 (Rrs (442)/Rrs (510)) ^{-2.025}	y = 0.002x + 0.0749	0.934	0.001	y = 0.0006x + 0.0758	0.098	0.000
Lake	Ficek et al., 2011	440	FICEK_I1	aCDOM(440) = 3.65 (Rrs (570)/Rrs (665)) ^{-1.93}	y = 0.2131x + 1.15	0.971	0.059	y = 0.2815x + 1.1062	0.792	0.066
Lake of turbid water	Kutser et al., 2015	420, 443	KUTSER_15	aCDOM (λ) = a* x ^b , x = Rrs560/Rrs665, Rrs=559/664	y = 0.3111x + 1.0156	0.978	0.073	y = 0.375x + 0.9747	0.795	0.088
Estuary and continent	Mannino et al., 2014	443	MANNINO_I4	X = Ln[(Y - 0.7857) / 56.59] / -31.79, X = aCDOM(λ), Y = Rrs(412) / Rrs(670)	y = 0.0075x + 0.0964	0.987	0.001	y = 0.00728x + 0.09661	0.95	0.000
River	Slonecker et al., 2016	420	SLONECKER_16	aCDOM (420) = 5.20x ^{-2.76}	y = 0.0006x + 0.002	0.979	0.000	y = 0.0008x + 0.0019	0.795	0.000
Coastal waters and open sea	Tiwari and Shanmugam 2011	443	TIWARI_I1	aCDOM (412) = a + bx, x = Rrs670/Rrs490, ag(412) = 0.00411 + 2.0*(Rrs670/Rrs490), ag(443) = 0.00129 + 0.6543*(Rrs670/Rrs490)	y = 0.0334x + 0.1956	0.994	0.004	y = 0.035x + 0.1946	0.903	0.005

Anexo 4, artículo 2. **Tabla** de datos generales utilizados para las series temporales interanuales de 18 años en las zonas de Colu y Yaldad. Las variables son: CDOM_{est}, precipitación (Pp), temperatura superficial del mar (TSM), clorofila a (Chla), radiación fotosintéticamente activa instantánea (iPAR) y altura de línea de fluorescencia normalizada (nFLH). Los años 2000 y 2012 no tienen información porque las imágenes estaban demasiado nubladas para la época de estudio (verano austral).

Years	Imagen date	Colu Zone						Yaldad Zone					
		CDOM estimated (m-1)	Precipitation (mm)	SST (°C)	Chla (mg m ⁻³)	iPAR (Einstein m ⁻² s ⁻¹)	nFLH (mW cm ⁻² μm ⁻¹ sr ⁻¹)	CDOM estimated (m-1)	Precipitation (mm)	SST (°C)	Chla (mg m ⁻³)	iPAR (Einstein m ⁻² s ⁻¹)	nFLH (mW cm ⁻² μm ⁻¹ sr ⁻¹)
2001	DICIEMBRE	0.11	5.10					0.11	4.35				
2002	FEBRUARY	0.11	1.58					0.11	2.23				
2003	MARCH	0.11	1.50	14.16	14.15	34.98	0.30	0.11	3.16	13.53	3.28	30.08	0.21
2004	MARZO	0.11	0.58	14.66	17.72	29.48	0.36	0.11	1.01	14.03	1.33	27.02	0.16
2005	DECEMBER	0.12	5.52	14.15	13.81	59.63	0.21	0.11	6.95	13.28	18.46	55.33	0.38
2006	FEBRERO	0.12	7.35	14.71	23.75	43.25	0.33	0.12	2.32	13.22	2.35	39.01	0.20
2007	DICIEMBRE	0.15	1.55	12.98	7.95	53.75	0.29	0.11	3.19	12.35	1.48	28.04	0.15
2008	FEBRUARY	0.15	2.21	15.27	9.30	50.65	0.33	0.15	3.05	13.30	7.64	43.85	0.25
2009	JANUARY	0.14	1.92	14.68	19.00	54.04	0.37	0.14	0.63	12.92	6.83	49.29	0.34
2010	MARCH	0.14	5.95	13.19	3.14	33.13	0.11	0.15	4.56	12.07	1.79	29.44	0.13
2011	JANUARY	0.15	3.29	13.68	20.51	47.64	0.13	0.15	2.18	12.02	1.70	45.19	0.15
2013	DECEMBER	0.14	3.61	13.62	8.82	53.99	0.26	0.15	2.86	11.68	2.07	49.45	0.17
2014	MARZO	0.12	3.13	12.72	15.24	28.41	0.29	0.12	2.01	11.37	5.39	28.48	0.14
2015	FEBRUARY	0.15	1.22	14.23	8.48	45.81	0.27	0.15	1.14	12.27	2.17	47.18	0.17
2016	JANUARY	0.14	3.21	15.25	10.21	55.47	0.20	0.15	2.73	13.40	4.61	51.68	0.23
2017	DECEMBER	0.14	1.87	13.10	2.51	46.08	0.18	0.15	0.56	11.75	1.61	45.05	0.16
2018	FEBRUARY	0.14	2.66	14.51	3.57	46.07	0.22	0.15	1.67	12.28	4.62	42.57	0.26
2019	JANUARY	0.14	1.98	13.58	14.96	51.65	0.39	0.15	2.13	12.18	6.22	45.33	0.23
2020	FEBRUARY	0.15	0.51	14.18	32.72	45.21	0.59	0.15	0.47	12.48	3.05	42.94	0.18

Anexo 5, artículo 2. **Figura.** Muestra la serie temporal interanual de 18 años de algunos de los parámetros que influyen en la disponibilidad estimada de CDOM para cada zona de estudio. Las variables analizadas son: (a) valores de CDOM_{est} (b) precipitación (Pp), (c) temperatura superficial del mar (TSM), (d) clorofila a (Chla), (e) radiación fotosintéticamente activa instantánea (iPAR), (f) altura de la línea de fluorescencia normalizada (nFLH). Las líneas y los cuadrados rojos corresponden a la zona de Colu, mientras que las líneas y los círculos negros corresponden a la zona de Yaldad. Los años 2000 y 2012 no tienen información porque las imágenes estaban demasiado nubladas para la época de estudio (verano austral)



Anexo 6, artículo 2. **Tabla** de cambio de uso del suelo en las cuencas hidrográficas de estudio Colu (a) y Yaldad (b), en el periodo comprendido entre 2000 y 2020, identificado a partir de imágenes de satélite Landsat 7 y 8.

(a) Change in land use Colu Basin from the year 2000 to 2020 Km ²									
Land use	2000	%	2020	%	Change	%	Maintained	Donated	Gained
Native Forest	30.04	39.83	18.45	24.46	-11.59	50.00	16.75	13.29	1.70
Shrubland	24.55	32.55	28.62	37.94	4.07	17.56	14.22	10.33	14.40
Wetland	0.32	0.42	1.16	1.54	0.84	3.62	0.23	0.09	0.93
Grassland-agriculture	19.62	26.01	26.12	34.63	6.50	28.04	16.24	2.70	9.88
Water body	0.02	0.03	0.03	0.04	0.01	0.04	0.02	0.00	0.01
Bare soil	0.88	1.17	0.98	1.30	0.10	0.43	0.79	0.09	0.19
Urban	0.00	0.00	0.07	0.09	0.07	0.30	0.00	0.00	0.07
Total	75.43	100	75.43	100	23.18	100	48.26		

(b) Change in land use Yaldad Basin from the year 2000 to 2020 Km²									
Land use	2000	%	2020	%	Change	%	Maintained	Donated	Gained
Native Forest	226.53	83.83	222.49	82.34	-4.04	50.00	215.83	10.70	6.66
Shrubland	26.12	9.67	28.58	10.58	2.46	30.45	18.50	7.62	10.08
Wetland	3.47	1.28	4.27	1.58	0.80	9.90	1.55	1.92	2.72
Grassland-agriculture	7.64	2.83	8.13	3.01	0.49	6.06	4.87	2.77	3.26
Water body	6.45	2.39	6.57	2.43	0.12	1.49	6.18	0.27	0.39
Urban	0.00	0.00	0.17	0.06	0.17	2.10	0.00	0.00	0.17
Total	270.21	100	270.21	100	8.08	100	31.09		

Anexo 7, artículo 2. **Tabla** de análisis estadístico: Análisis estadístico T-test para comparar entre zonas de estudio.

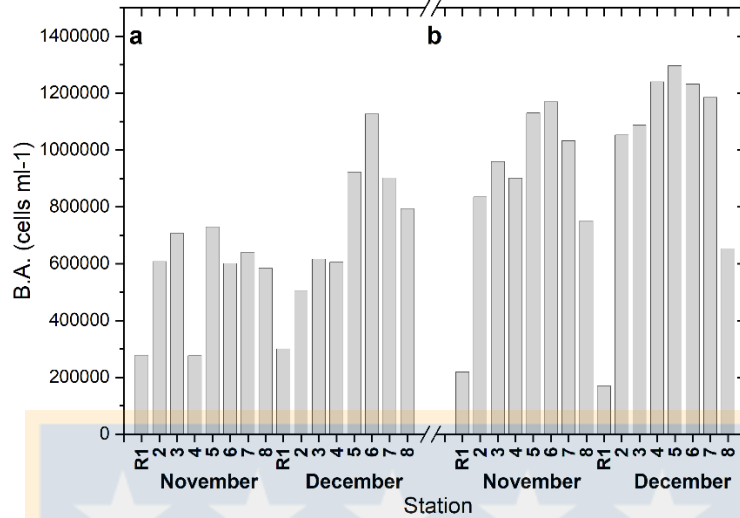
T_test (Independent Samples Test)							
t-test for Equality of Means							
Parameters	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	Std. Error Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
						Lower	Upper
CDOMest	0.01	36	0.992	0.00	0.01	-0.01	0.01
Precipitation (Pp)	0.70	36	0.489	0.40	0.57	-0.75	1.55
SST	5.51	32	0.000	1.44	0.26	0.91	1.98
Chla	4.09	32	0.000	8.90	2.17	4.47	13.32
iPAR	1.47	32	0.151	4.66	3.17	-1.80	11.13
nFLH	2.48	32	0.018	0.08	0.03	0.01	0.14
Native Forest	-50.48	8	0.000	-196.30	3.89	-205.26	-187.33
Shrubland	-2.07	8	0.073	-6.83	3.31	-14.46	0.80
Wetland	-8.09	8	0.000	-3.03	0.37	-3.90	-2.17
Grassland-agriculture	6.69	8	0.000	17.16	2.57	11.24	23.08
Water body	-82.58	8	0.000	-6.32	0.08	-6.49	-6.14
Urban	-2.18	8	0.061	-0.08	0.04	-0.16	0.00

Anexo 8, artículo 2. **Tabla** de la Tasa anual de cambio de uso del suelo en la cuenca del río Colu (a) y en la del río Yaldad (b).

Land use	(a) Annual rate of change of the Colu Basin							
	km/año	%	km/año	%	km/año	%	km/año	%
	2000-2005		2005-2010		2010-2014		2014-2020	
Native Forest	0.004	0.409	-0.003	0.328	-0.031	3.100	-0.059	5.909
Shrubland	-0.096	9.639	0.073	7.273	-0.064	6.423	0.101	10.051
Wetland	0.000	0.000	-0.013	1.282	-0.054	5.426	0.300	30.029
Grassland-agriculture	0.081	8.106	-0.040	3.985	0.078	7.847	-0.033	3.317
Water body	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Bare soil	-0.075	7.473	-0.179	17.905	0.168	16.840	0.156	15.631
Urban			0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Land use	(b) Annual rate of change of the Yaldad Basin							
	km/año	%	km/año	%	km/año	%	km/año	%
	2000-2005		2005-2010		2010-2014		2014-2020	
Native Forest	-0.013	1.344	0.016	1.582	-0.001	0.146	-0.004	0.382
Shrubland	0.063	6.269	-0.081	8.088	0.028	2.778	0.016	1.648
Wetland	-0.076	7.631	0.078	7.822	0.041	4.135	0.011	1.053
Grassland-agriculture	0.136	13.610	-0.110	11.032	-0.063	6.273	0.046	4.564
Water body	-0.010	0.982	0.007	0.739	-0.005	0.475	0.009	0.863
Urban	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Anexo 9, artículo 1. **Figura.** Abundancia Bacteriana observada durante las campañas de primavera (noviembre) y verano austral (diciembre) del año 2019, en las estaciones de muestreo ubicadas en las zonas de (a) Colu y (b) Yaldad.



Anexo 10, artículo 1. **Tabla** de los promedios de los datos obtenidos durante las campañas de muestreo en las estaciones de muestreo de ambas zonas de estudio (Colu y Yaldad)

Measured parameters	January 2019 (Austral Summer)				November 2019 (Austral Spring)				December 2019 (Austral Summer)			
	Colú (North Zone)		Yaldad Bay (South Zone)		Colú (North Zone)		Yaldad Bay (South Zone)		Colú (North Zone)		Yaldad Bay (South Zone)	
	River	Coastal zone - sea	River	Coastal zone - sea	River	Coastal zone - sea	River	Coastal zone - sea	River	Coastal zone - sea	River	Coastal zone - sea
Temperature (°C)	14.9	13.96	12.5	14.21	12.9	11.03	13.6	13.99	14.2	11.92	16.15	14.15
Salinity (PSU)	0	31.75	0	32.9	0	32.33	0	31.36	0	32.56	0	31.6
Dissolved Oxygen (mL L ⁻¹)	-	4.6	-	3.55	-	5.53	-	5.56	-	5.16	-	5.79
Total Chlorophyll (µg L ⁻¹)	3.04	3.92	0.84	0.92	0.63	0.25	0.34	1.25	0.99	0.48	0.55	2.11
Nitrite + Nitrate (µM)	1.08	6.11	1.07	5.05	4.96	16.71	2.03	7.22	3.4	13.17	1.52	3.19
Phosphate (µM)	2.46	0.95	BLD	1.2	0.89	1.91	0.02	1.08	2.69	1.57	0.04	0.63
Silicates (µM)	276.73	9.89	8.93	6.59	27.25	14.57	2.17	9.46	275.5	9.35	5.67	17.4
pH _{NBS}	6.91	8.221	6.651	8.039	6.68	7.582	6.373	8.193	7.643	8.012	6.598	8.164
A _T (µmol kg ⁻¹)	818.65	2135.03	330.6	2186.38	278.3	2132.6	33.25	2009.6	722	2157.06	28.6	1623.95
DIC (µmol kg ⁻¹)	362.75	1977.65	41.1	2040.99	260.15	2003.8	49.1	1860.85	512.55	1943.39	22.5	1603.32
pCO ₂ (µatm)	1717.93	502.8	384.52	546.62	1704.68	506.7	501.06	438.85	584.29	333.17	186.36	1849.55
Ω _{Ar}	-	1.8	-	1.69	-	1.49	-	1.66	-	2.28	-	0.82
CDOM (m-1)	1.41	0.08	4.79	0.19	2.77	0.13	5.33	0.67	1.59	0.03	4.8	1.41
fDOM* (R.U)	1.06	0.26	3.84	0.21	2.02	0.18	1.55	0.47	0.89	0.09	1.43	0.96
H.A UVC (R.U)	0.42	0.03	1.93	0.05	1	0.05	0.82	0.2	0.43	0.02	0.77	0.47
H.A UVA (R.U)	0.3	0.03	1.18	0.05	0.66	0.05	0.47	0.14	0.29	0.02	0.46	0.31
Protein (R.U)	0.17	0.15	0.33	0.05	0.06	0.01	0.07	0.03	0.05	0.02	0.03	0.04
F.A (R.U)	0.05	0	0.21	0.01	0.12	0.01	0.1	0.03	0.05	0	0.09	0.06
Tyrosine (R.U)	0.12	0.05	0.19	0.05	0.18	0.06	0.09	0.08	0.07	0.03	0.07	0.09
BA(cells mL ⁻¹)					278 x 10 ³	592 x 10 ³	219 x 10 ³	968 x 10 ³	300 x 10 ³	782 x 10 ³	169 x 10 ³	1107 x 10 ³

*fDOM (R.U)[Humic acids UVC, Humic acids UVA, Protein, Fulvic acids, Tyrosine]

Anexo 11. Portada del primer artículo publicado en la revista Science of the Total Environment.



Contrasting land-uses in two small river basins impact the colored dissolved organic matter concentration and carbonate system along a river-coastal ocean continuum



Elizabeth D. Curra-Sánchez^{a,b,c}, Carlos Lara^{d,e}, Marcela Cornejo-D'Ottone^f, Jorge Nimptsch^g, Mauricio Aguayo^h, Bernardo R. Broitman^{c,i}, Gonzalo S. Saldías^{c,j}, Cristian A. Vargas^{b,c,*}

^a Programa de Doctorado en Ciencias Ambientales, Departamento de Sistemas Acuáticos, Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^b Laboratorio de Ecosistemas Costeros y Cambio Ambiental Global (ECCoLab), Departamento de Sistemas Acuáticos, Facultad de Ciencias Ambientales y Centro de Ciencias Ambientales ECUA Chile, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

^c Instituto Milenio en Socio-Ecología Costera (SIECOS), P. Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile

^d Departamento de Ecología, Facultad de Ciencias, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Concepción, Chile

^e Centro de Investigación en Recursos Naturales y Sustentabilidad, Universidad Bernardo O'Higgins, Santiago, Chile

^f Escuela de Ciencias del Mar, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, Chile

^g Instituto de Ciencias Marinas y Limnológicas, Laboratorio de Bioensayos y Limnología Aplicada, Facultad de Ciencias, Universidad Austral de Chile, Valdivia, Chile

^h Departamento de Planificación Territorial, Facultad de Ciencias Ambientales y Centro de Ciencias Ambientales ECUA Chile, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

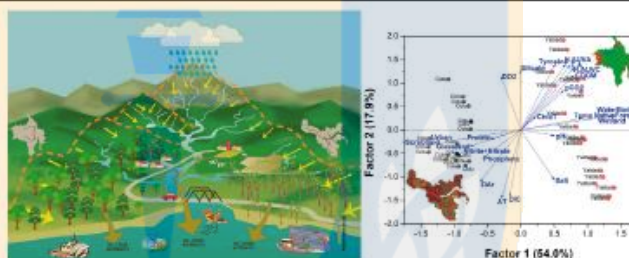
ⁱ Departamento de Ciencias, Facultad de Artes Liberales, Universidad Adolfo Ibáñez, Viña del Mar, Chile

^j Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad del Bío-Bío, Concepción, Chile

HIGHLIGHTS

- Contrasting land use in basins influences CDOM proportions in river-coastal continuum.
- CDOM/DOM proportions fluvial may influence the carbonate system of coastal.
- River with high CDOM proportions have implications for mussel farming.
- High CDOM/DOM proportion be associated with corrosive conditions in river waters.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 June 2021

Received in revised form 14 September 2021

Accepted 15 September 2021

Available online 21 September 2021

Editor: Ashantha Goonetilleke

Keywords:

Land use

Colored dissolved organic matter

ABSTRACT

Human activities have led to an increase in land use change, with effects on the structure and functioning of ecosystems. The impact of contrasting land uses along river basins on the concentration of colored dissolved organic matter (CDOM) reaching the coastal zone, and its relationship with the carbonate system of the adjacent coastal ocean, is poorly known. To understand the relationship between land use change, CDOM and its influence on the carbonate system, two watersheds with contrasting land uses in southern Chile were studied. The samples were collected at eight stations between river and adjacent coastal areas, during three sampling campaigns in the austral summer and spring. Chemical and biological samples were analyzed in the laboratory according to standard protocols. Landsat 8 satellite images of the study area were used for identification and supervised classification using remote sensing tools. The Yaldad River basin showed 82% of native forest and the Colu River basin around 38% of grassland (agriculture). Low total alkalinity (A_T) and Dissolved Inorganic Carbon (DIC), but high CDOM proportions were typically observed in freshwater. A higher CDOM and humic-like compounds concentration

* Corresponding author at: Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
E-mail address: cvargas@udec.cl (C.A. Vargas).