

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA POLITECNICA SUPERIOR DE GANDIA

Master en Eval. Amb. Ecosistemas marinos y Cost.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCOLA POLITÈCNICA
SUPERIOR DE GANDIA

El Marjal de Pego-Oliva: calidad de aguas y aportes al medio marino

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

Autor/a:
Fabián Joulins Moya

Tutor/a:
D^a Silvia Laura Falco Giaccaglia

GANDÍA, 2019

Agradecimientos

Antes que nada, me gustaría agradecer a mi tutora, Silvia Falco, por su enorme dedicación y su inestimable ayuda. Silvia, te doy infinitas gracias por tu paciencia, por no dudar ni un momento en ponerte la bata y mancharte las manos para asegurarte de que todo saliera bien. Muchísimas gracias por tu implicación y por hacerme ver la importancia de los detalles.

A Keyla, por su ayuda en el laboratorio, convirtiendo las horas en minutos a través de la simpatía, la música y la buena conversación.

A Carlos Barciela, que (casi) no le costó enfundarse en el vadeador y no le importó lo más mínimo llenarse de barro. Gracias, Charly, por los buenos consejos y porque, de alguna manera, consigues encontrar orden en mi desorden.

A mi familia, porque siempre me han alentado a perseguir mis metas. Gracias Papá, Mamá, por el inagotable esfuerzo que sé que hacéis día tras día.

A Iria. Sin ti, sin tu apoyo, sin tu cariño, nada de esto habría salido adelante.

Resumen

Se han tomado muestras y medido las concentraciones de nitrógeno inorgánico disuelto (NID), fosfatos (PO_4^{3-}) y silicio reactivo disuelto (DSi), en 6 puntos del Marjal de Pego-Oliva, durante un periodo de 61 días. Los dos ríos que flanquean el marjal han mostrado por lo general, mayores concentraciones de nutrientes que un ullal natural y uno de los canales de drenaje (el canal del Barranquet). El ullal ha mostrado signos de buena calidad del agua, teniendo en cuenta la concentración de nutrientes, y el canal del Barranquet, dentro de un comportamiento similar, se mostró no obstante más vulnerable a los efluentes agrícolas u otros vertidos. Se han obtenido también elevadas concentraciones de silicio, reflejadas en unos aportes al medio marino, por parte del río Racons, mayores que en otros estudios. Las precipitaciones han demostrado tener un importante papel en este entorno, pues se ha detectado relación entre episodios de lluvia intensa y aumentos en las concentraciones de nutrientes en la mayoría de localizaciones. Por último, ha quedado patente la necesidad de emplear una metodología estandarizada a la hora de evaluar la calidad de las aguas del Marjal de Pego-Oliva.

PALABRAS CLAVE: nutrientes, humedal, flujos, clorofila a, contaminación

Abstract

Samples were taken and the concentrations of dissolved inorganic nitrogen (NID), phosphates (PO_4^{3-}) and dissolved reactive silicon (DSi) were measured in 6 points of the Pego-Oliva marsh, during a period of 61 days. The two rivers that flank the marsh have generally shown higher concentrations of nutrients than a natural spring (ullal) and one of the drainage channels (the Barranquet canal). The ullal has shown signs of good water quality, regarding the nutrient concentration, and the Barranquet canal, within a similar behavior, was nevertheless more vulnerable to agricultural effluents. There have also been high concentrations of silicon, reflected in a higher flux to the marine environment, by the Racons River, than in other studies. Precipitation has been shown to play an important role in this environment, since a relationship has been detected between episodes of heavy rainfall and increases in nutrient concentrations in most locations. Finally, it has become clear the need to use a standardized methodology when evaluating the quality of the Pego-Oliva Marsh waters.

KEYWORDS: nutrients, wetland, flux, chlorophyll a, pollution

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. LOS HUMEDALES COSTEROS Y SU IMPORTANCIA	1
1.1.1. IMPLICACIONES AMBIENTALES	1
1.1.2. APROVECHAMIENTO Y TRANSFORMACIÓN DE LOS HUMEDALES	2
1.2. EL MARJAL DE PEGO-OLIVA	3
1.2.1. DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES	3
1.2.2. PROTECCIÓN DE ESPACIOS NATURALES	6
1.3. NUTRIENTES DE INTERÉS: NITRÓGENO, FÓSFORO Y SILICIO.....	7
1.4. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	8
2. DISEÑO DE CAMPAÑA Y ANÁLISIS QUÍMICOS	9
2.1. PUNTOS DE MUESTREO	9
2.2. TOMA DE MUESTRAS	10
2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS	12
3. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN	17
3.1. DATOS METEOROLÓGICOS.....	18
3.2. VARIACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE NUTRIENTES	19
3.3. DIFERENCIAS ENTRE CABECERA Y DESEMBOCADURA	28
3.4. COMPARATIVA DE DATOS	30
4. CONCLUSIONES	35
5. BIBLIOGRAFÍA	37

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LOS HUMEDALES COSTEROS Y SU IMPORTANCIA

1.1.1. IMPLICACIONES AMBIENTALES

Las zonas húmedas pueden definirse, según Onandia (2015), como “lagos someros” que, a su vez, cuentan con distintas definiciones expuestas por varios autores, tal y como asevera en su tesis. A modo de resumen, se puede decir que son masas de agua lo bastante someras (la profundidad no suele rebasar los 3 metros) como para que la luz alcance el fondo y, por lo tanto, pueden ser colonizados por macrófitos. Basta con recorrer unos pocos caminos dentro de un humedal (como la Albufera de Valencia, el Marjal de Xeresa o el Marjal de Pego-Oliva), para ver la enorme cantidad de vegetación que ahí crece, tanto dentro, como fuera del agua. Esto proporciona una base sólida que sirve de cimiento a la elevada biodiversidad tanto de flora, como de fauna, característica de estos ambientes. Son espacios que acogen una gran cantidad de aves migratorias (Marco, 2005), además de las que viven ahí permanentemente. Esta presencia de aves pone de manifiesto la elevada disponibilidad de refugio y alimento que es capaz de proporcionar este tipo de ecosistemas. Tal biodiversidad es uno de los motivos que realzan la virtud de los humedales costeros, a pesar de que, históricamente, no siempre ha sido esta la consideración que se tuvo de ellos.

Para comprender mejor su importancia, una buena estrategia puede ser tomar cierta perspectiva y hacer una recapitulación en términos de productividad global. Tomando como punto de partida la zona Nerítica del planeta (zona marítima situada sobre la plataforma continental y que alberga el rango de profundidades desde 0 a 200 m), únicamente el 10% de esta región marina corresponde a la franja litoral y las zonas de surgencia. No obstante, es en esta zona donde se localizan los ecosistemas de mayor productividad primaria (Flores et al., 2007). En un mar oligotrófico como el Mediterráneo, el papel que juega este tipo de áreas altamente productivas puede llegar a ser crítico: la composición de la comunidad fitoplanctónica va a depender casi por completo de la calidad de las aguas que se descarguen al mar, en lo que a nutrientes se refiere. Un efecto grave es la proliferación de algas tóxicas a raíz de vertidos excesivos de nutrientes a través de las aguas continentales. Estos vertidos son capaces de alterar las ratios de nutrientes provocando, por ejemplo, un incremento en la toxicidad de determinadas especies cuando la relación nitrógeno/fósforo (en adelante, N:P) disminuye (Anandón et al., 2005).

Es imprescindible reconocer estos sistemas litorales como zonas de transición entre los medios terrestre y marino. Esta transición no es más que una frontera abierta, a través de la cual los intercambios de materia y energía son sumamente relevantes (Alventosa, 2015). Con lo cual, existe una íntima relación entre la explotación y las actividades desarrolladas en los humedales, y los procesos que tendrán lugar en ellos y aguas abajo, en la costa.

1.1.2. APROVECHAMIENTO Y TRANSFORMACIÓN DE LOS HUMEDALES

La antropización de las superficies húmedas litorales existe desde la Edad de Bronce. Dada la elevada fertilidad de los terrenos, el uso más antiguo y extendido ha venido siendo el aprovechamiento agrícola (Cantoral y Aboal, 2001). Uno de los cultivos más conocidos en la zona del levante español es el del arroz. Dada la necesidad de inundación permanente cuando se cultiva arroz, los marjales o albuferas son enclaves perfectos para su desarrollo. Este tipo de cultivo necesitó de la creación de acequias (o canales) y compuertas, para su sistema de regadío por inundación. Estos sistemas de riego alteran el régimen hidrológico de los humedales y, por ende, los flujos de salida y entrada de agua, sedimentos y nutrientes. Otro cultivo mayoritario en esta región es el de cítricos. En este caso, para su implantación, se han de desecar las zonas a cultivar, lo cual destruye por completo la esencia de un humedal costero. En ocasiones, se ha llegado a perder más de la mitad de la superficie de un humedal a causa de esta práctica.

Sin embargo, a pesar de la pérdida de terreno inundado, los problemas más graves comenzaron con la aparición de nuevas tecnologías que permiten cultivos intensivos, y de nuevas prácticas, como el uso de fertilizantes químicos e insecticidas en los cultivos (Viñals, 2001). Estos productos están cargados de nitrógeno, fósforo y potasio, que del suelo pasan por escorrentía a los cauces de agua, al acuífero y, eventualmente, acaban en el mar. Este aporte externo de nutrientes en la mayoría de los casos desencadena procesos de eutrofización. Según Onandia (2015), esta “eutrofización cultural” está muy extendida en la Albufera de Valencia, lo que ha provocado un enturbiamiento de sus aguas, mientras que en el Marjal de Pego-Oliva, este proceso no está tan desarrollado y cuenta con unas aguas limpias y de mejor calidad. No obstante, a raíz de la realización de este trabajo, se tuvo la oportunidad de hablar con varias personas que viven ligadas al marjal (agricultores y ornitólogos), y relataban cómo las aguas han ido perdiendo transparencia en los últimos años. Tal degradación tanto del paisaje, como de la calidad

del agua, va a su vez en contra de un aprovechamiento beneficioso para un humedal costero, como es el turismo rural. Actividades como el senderismo o el avistamiento de aves, promueven un uso respetuoso con el ecosistema y en muchas ocasiones se aplican tareas de conservación y regeneración de estos espacios para lograr un mayor atractivo turístico, que puede llegar a desaparecer si las condiciones ambientales de estas zonas se ven comprometidas. Problemas como este se suelen acentuar si, además, existe desarrollo urbano en los alrededores de albuferas o marjales. Inevitablemente, las poblaciones van a generar vertidos de aguas residuales que, de no ser tratados correctamente, van a suponer una inyección extra tanto de nutrientes, como de otras sustancias perjudiciales para el medio.

1.2. EL MARJAL DE PEGO-OLIVA

1.2.1. DESCRIPCIÓN Y CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES

Se encuentra entre las provincias de Valencia y Alicante, justo en el límite norte de la comarca de la Marina Alta, a caballo entre los municipios de Oliva, Pego, Denia y El Vergel (Figura 1). Está prácticamente rodeado por un conjunto montañoso: la Sierra de Mustalla, por el norte, Castellá, Caral y Segaria, en el sur y por el este, un conjunto de sierras, entre las que se encuentran Almiserá y Tossal. La separación con el mar consiste en una restinga arenosa de unos 9 km de longitud y 1,6 km de ancho (Cantoral y Aboal, 2001; Ballesteros et al., 2009), resultado de la corriente norte-sur dominante en esta zona. Dicha barra arenosa fue la responsable del cierre de la antigua albufera que allí se encontraba (Fornés et al., 2008). En su sector central se encuentra una zona húmeda de aproximadamente 1.290 ha, asentada sobre una llanura topográficamente deprimida y permanentemente encharcada (Ballesteros et al., 2013).

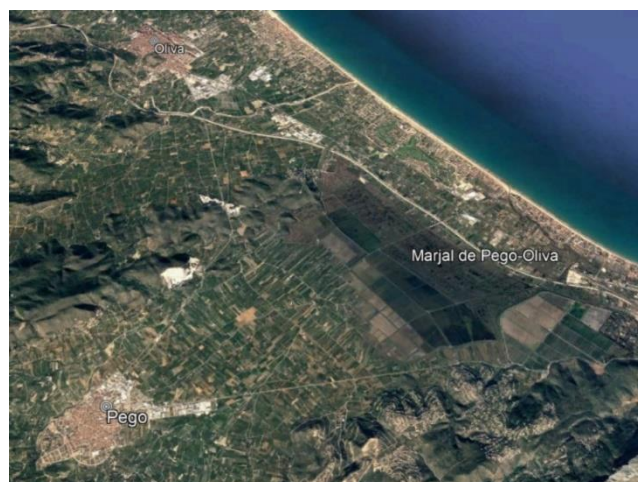


Figura 1. Ubicación del Marjal de Pego-Oliva. (Google Earth™).

Sus principales aportes naturales de agua provienen de un acuífero basal y de las precipitaciones que alimentan los ríos Bullent y Racons. Éstos discurren por los límites norte y sur del humedal, respectivamente y reciben a su vez agua de dos acuíferos laterales (Ballesteros et al., 2009). Estos ríos, además, transportan el agua proveniente del riego de los cultivos de cítricos y arroz que definen la zona más alejada del mar y constituyen el principal aporte de sedimentos tanto al marjal como a la zona costera (figura 2).



Figura 2. Curso de los ríos Bullent y Racons. (Google Earth™).

Como muestra la figura 3, se encuentra prácticamente rodeado por campos de cultivo de cítricos, una buena parte de la zona inundada está dedicada al cultivo de arroz y cuenta en sus cercanías con núcleos urbanos. Siguiendo con las ideas del apartado anterior, salta a la vista las implicaciones que esta presencia mayoritaria de cultivos puede llegar a tener en los ciclos de nutrientes, tanto en aguas continentales, como costeras.

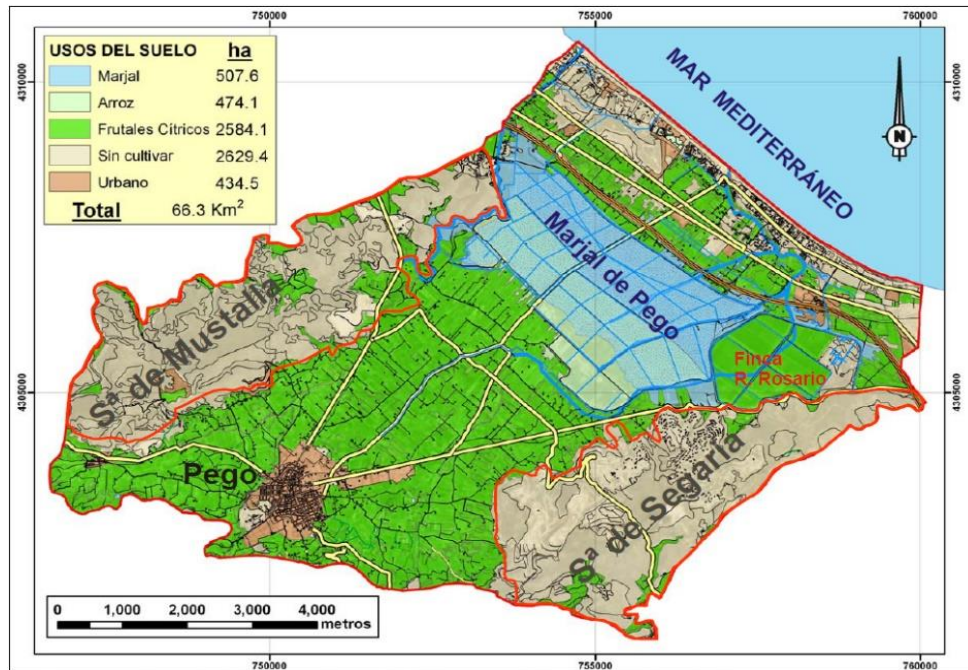


Figura 3. Usos del suelo en el Marjal de Pego-Oliva. (Extraído de Ballesteros et al., 2013).

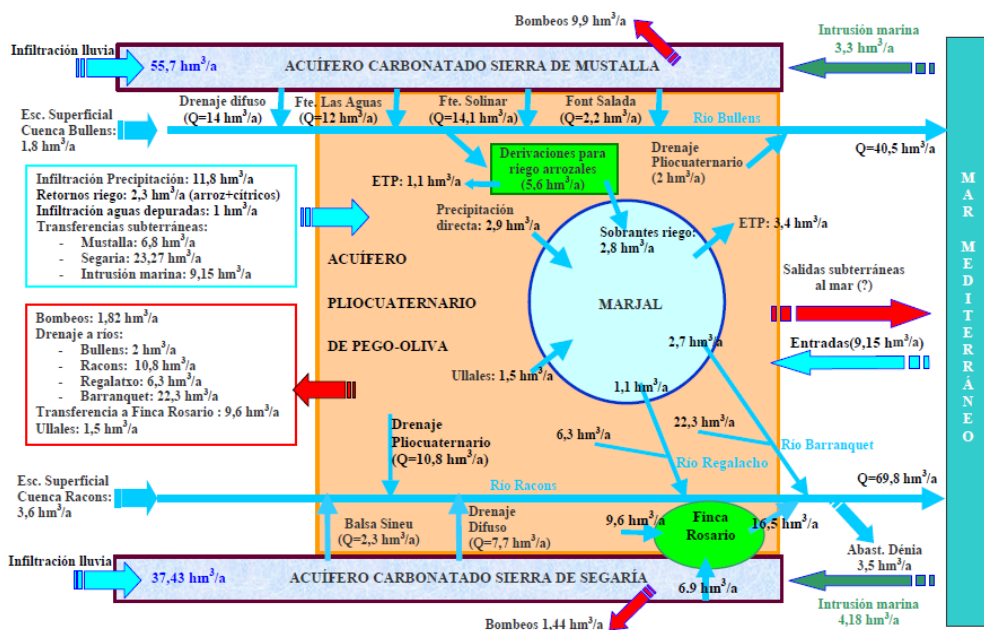


Figura 4. Modelo conceptual de funcionamiento del Marjal de Pego-Oliva y acuíferos asociados. (Extraído de Ballesteros et al., 2010).

A simple vista, podría parecer un sistema sencillo, pero cuenta con una gran complejidad añadida que radica en la presencia de los tres acuíferos, que dificultan en sobremanera la estimación de entradas y salidas de agua en esta zona (Ballesteros et al., 2010) (figura 4), contando con toda la red de canales y compuertas mencionados anteriormente. Además, la desecación de terrenos para la agricultura o la construcción, ocasionan episodios de intrusión salina, que pueden llegar a suponer un gran impacto negativo para la flora y fauna locales, cuyo hábitat se caracteriza por salinidades menores.

1.2.2. PROTECCIÓN DE ESPACIOS NATURALES

Entre los diversos motivos por los que se decide adoptar estrategias de protección a determinadas zonas geográficas están el valor paisajístico, la importancia histórica, ecológica y ambiental. Los humedales costeros levantinos han ido recibiendo, gracias al Convenio de Ramsar, la protección y reconocimiento que se merecen (Marco, 2005). Y es que estas zonas húmedas constituyen espacios cuyo valor reposa en niveles de variada índole. De hecho, el peso que ejercen estas zonas en lo que a percepción social se refiere, se puso de manifiesto en gran parte gracias a la adopción de dichas medidas de protección. La valoración que se hacía de estos espacios cambió, para pasar de ser vistos únicamente como zonas de aprovechamiento económico, a ser reconocidos como espacios que deben ser protegidos, cuidados y, en algunos casos, restaurados, para garantizar su pleno rendimiento en cuanto a su gran potencial ecológico-ambiental y económico (Fornés et al., 2008).

A pesar de que el Convenio Ramsar (Humedales de importancia internacional especialmente como hábitats de aves acuáticas) tuvo lugar en 1971, no se incluyó el marjal de Pego-Oliva hasta el año 1994. Esta inclusión vino motivada por el interés de su avifauna, ya que alberga poblaciones nidificantes de 12 especies de aves, e invernan de forma regular hasta 13 especies (Formulario de datos NATURA 2000. Consejería de Medio Ambiente, 2006). Se encuentra dentro de la red ecológica europea Red Natura 2000, está declarado zona ZEPA (Zona de Especial Protección para las Aves) y zona LIC (Lugar de Interés Comunitario). Finalmente, logró el distintivo de Parque Natural el 27 de diciembre de 1994, otorgado por la Generalitat Valenciana (Ballesteros et al., 2013).

1.3. NUTRIENTES DE INTERÉS: NITRÓGENO, FÓSFORO Y SILICIO

Según González (1992), para obtener una buena interpretación del estado de un humedal, es necesario combinar hidrología, geomorfología, hidroquímica y ciclos biogeoquímicos.

Este trabajo se centra en la química del agua, en lo que a concentración de nutrientes se refiere. Como es sabido, el nitrógeno y el fósforo son los dos nutrientes imprescindibles para el desarrollo de productores primarios. Tanto es así, que son los principales responsables, cuando su aporte al ecosistema es demasiado elevado, de los procesos de eutrofización tanto en aguas dentro del humedal, como en la zona costera (Escobedo, 2010). En el agua se puede encontrar el nitrógeno como Nitrógeno Inorgánico Disuelto (NID), siendo el conjunto de tres formas iónicas del nitrógeno: el ion nitrato (NO_3^-), el ion nitrito (NO_2^-) y el ion amonio (NH_4^+). La proporción de nitrógeno total que entra mediante fijación del nitrógeno a los distintos ecosistemas acuáticos varía notablemente. Howarth et al. (1988) expone que puede suponer desde un 0 a un 82% de la introducción total de nitrógeno, en función de un gran número de factores que no están del todo claros, aunque se piensa que la mayor parte de esta diferencia puede ser debida al control biogeoquímico de la fijación de nitrógeno, además de a factores físicos como la turbulencia, o el tiempo de residencia de la masa de agua. En los ecosistemas de agua dulce, las cianobacterias son consideradas como las fijadoras del 78% del nitrógeno total (Mague, 1977). Estas cianobacterias se encuentran ampliamente repartidas en los ecosistemas marinos, por lo que existe una entrada importante de nitrógeno mediante su fijación bacteriana. No obstante, como se ha mencionado anteriormente, una cantidad cada vez mayor de estos compuestos proviene del uso de fertilizantes agrícolas que, a través de los ríos y las descargas subterráneas, acaban en humedales, estuarios y en aguas marinas.

Por su lado, el fósforo proviene de la meteorización de las rocas y su posterior transporte por escorrentía. La biota posee una tasa de asimilación de fósforo muy elevada, de ahí que sea el nutriente limitante por excelencia. Claro que, en un ambiente donde existen descargas alóctonas de fosfatos (aguas agrícolas, aguas domésticas...), esta limitancia puede llegar a desaparecer para provocar desequilibrios en las relaciones N:P, con la consiguiente incidencia en la calidad de las aguas. Además, como explican en su experimento Sundareshwar et al., (2003), la comunidad bacteriana en humedales costeros está limitada por la disponibilidad de fósforo, lo cual tiene el potencial de causar pérdidas de nitrógeno y alterar las entradas y salidas de nitrógeno en el ecosistema.

El silicio en ríos resulta también de la erosión o lavado de las rocas. Su concentración en el agua depende de la cuenca geológica, en tanto en cuanto está directamente relacionada con el balance entre la tasa de erosión y la de dilución. Por esta razón, la influencia de las actividades antropogénicas en la concentración de silicio en agua es secundaria. Sin embargo, puede haber consecuencias derivadas de la construcción de presas en los ríos, ya que el silicio deposita en las presas, restringiendo los aportes aguas abajo (Humborg et al., 1977). En el mar Mediterráneo, es también un nutriente potencialmente limitante y sus aportes van a determinar la proporción de diatomeas y silicoflagelados (principales consumidores de este nutriente, junto con radiolarios y esponjas) en la comunidad fitoplanctónica (Sospedra et al., 2018). Uno de los principales problemas es que, los silicoflagelados abarcan un gran número de especies tóxicas y su incorporación de silicio es más rápida que la de las diatomeas (Gadea, 2009), por lo que una descarga puntual importante de este nutriente podría provocar un bloom de algas tóxicas en la costa, con efectos nocivos tanto para el ecosistema como para el ser humano.

1.4. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

La realización de este estudio parte de la premisa de que existen pocos trabajos que analicen la calidad de aguas en el Marjal de Pego-Oliva, en lo referente a la concentración de nutrientes. Resulta llamativo que haya más información sobre el estudio de residuos farmacéuticos en agua, suelos y sedimentos, o de drogas ilícitas en aguas superficiales (Vázquez-Roig et al., 2012a y 2012b), que sobre la concentración de nutrientes. Además, de los datos existentes de la concentración de nutrientes, no hay ninguno que haga referencia a las concentraciones de silicio reactivo disuelto en el interior del marjal.

Se pretende analizar, por tanto, la concentración de NID, fosfatos y sílice reactivo disuelto, para tratar de determinar la calidad de las aguas en el Marjal de Pego-Oliva y procurar detectar qué cuerpos de agua son más conflictivos. Como método de apoyo, se quiere llevar a cabo una determinación de clorofila *a*, que permita profundizar la información acerca de cómo varían las relaciones entre nutrientes. Además, con los datos obtenidos se quiere estimar los flujos de nutrientes al medio marino, provenientes de las descargas de los dos ríos que flanquean y drenan el humedal.

Todo esto pretende establecer un punto de partida para futuros estudios de evaluación y gestión ambiental del Marjal de Pego-Oliva

2. DISEÑO DE CAMPAÑA Y ANÁLISIS QUÍMICOS

2.1. PUNTOS DE MUESTREO

Los puntos en los que se tomaron muestras se repartieron por el marjal, de tal manera que se obtuviese agua de los distintos tipos de zonas inundadas. También se tuvo en cuenta el hecho de que, dependiendo de la distancia al mar, el agua tendría distintas características en su viaje hasta éste, a causa de los distintos aportes y procesos existentes.



Figura 5. Puntos de muestreo 1, 2, 6 y 9.
(Imágenes de elaboración propia y Google Earth™)

Con lo cual, por un lado, se tomaron muestras aguas arriba de ambos ríos (puntos 6 y 9) y en sus desembocaduras (puntos 1 y 2) (figura 5). Por otro lado, se decidió analizar el agua del canal del Barranquet (punto 8, figura 6), dado que es el más caudaloso de los canales según Ballesteros et al. (2010). Como se aprecia en la figura, este canal atraviesa el marjal prácticamente por la mitad y acaba desembocando en el río Racons (línea azul), cuyas aguas acaban en el mar. Es de especial importancia determinar si la calidad del agua sufre variaciones a lo largo de este recorrido, pues constituye uno de los mayores aportes de agua al medio marino, además de distribuir el agua por toda la zona. Finalmente, en aras de analizar los nutrientes de uno de los afloramientos de agua naturales (o *ullals*), se tomaron muestras en uno que no hubiese sido excavado artificialmente (punto 7), pues este proceso altera las propiedades del agua (figura 6).

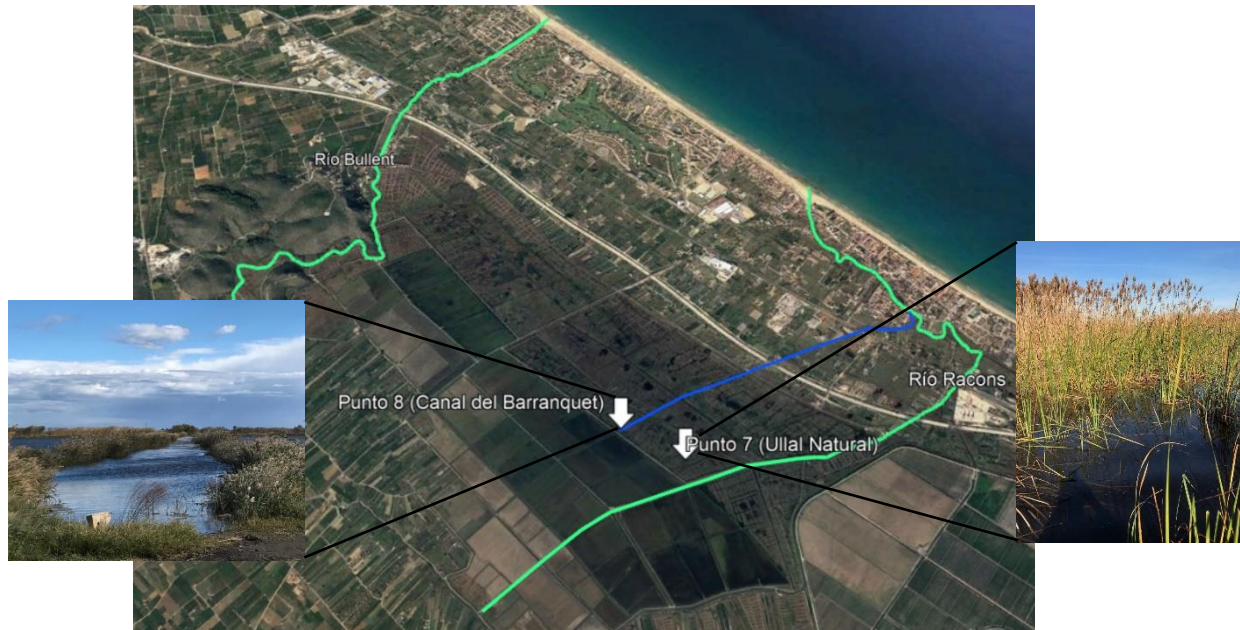


Figura 6. Puntos de muestreo 7 y 8. (Imágenes de elaboración propia y Google Earth™)

Nota: durante la primera toma de muestras, se cogió agua de dos puntos (puntos 3, 4) y se midió oxígeno y conductividad en un tercer punto (punto 5), pero más adelante se decidió que éstos no eran representativos y no se tomaron más muestras de los mismos. Por ello, la numeración de los puntos de muestreo no es consecutiva, quedando como puntos: 1, 2, 6, 7, 8 y 9.

2.2. TOMA DE MUESTRAS

Se tomó un total de 22 muestras, repartidas en 5 días (6 de octubre, 24 de octubre, 9 de noviembre, 21 de noviembre y 5 de diciembre, de 2018), cogiendo agua aproximadamente cada 2 semanas, en la medida de lo posible. El 21 de noviembre únicamente se cogió agua en los puntos 1 y 2, para comprobar si las fuertes lluvias ocurridas en los días anteriores afectaron a las descargas de los ríos al mar. La tabla 1 recoge los nombres y localizaciones de los puntos de muestreo.

Tabla 1. Nombre y localización de los puntos de muestreo.

Punto de muestreo	Nombre	Coordenadas (Lat./Long.)
1	Río Bullent (desembocadura)	38°54'14.48"N / 0° 3'49.13"O
2	Río Racons (desembocadura)	38°53'6.01"N / 0° 2'15.70"O
6	Río Racons (cabecera)	38°51'20.51"N / 0° 3'54.41"O
7	Ullal natural	38°51'52.80"N / 0° 3'1.29"O
8	Canal del Barranquet	38°52'0.69"N / 0° 3'19.92"O
9	Río Bullent (cabecera)	38°52'48.84"N / 0° 5'5.22"O

Para recoger las muestras de agua, se utilizaron botes de plástico de 2 L de capacidad. Cuando el punto de muestreo no era fácilmente accesible, se usó un vadeador y un cubo atado a una cuerda, pudiendo así lanzarlo y recoger el agua (figura 7). Antes de almacenar los botes en una nevera para el transporte al laboratorio, se midió el oxígeno disuelto y el porcentaje de saturación de oxígeno con un oxímetro (YSI ProODO™), y la temperatura y la salinidad con una sonda multi paramétrica (sonda WTW Multi 340i) (Figura 8). También se midió la salinidad en el laboratorio, según la ocasión, ya que es un parámetro que no varía con el transporte. No obstante, el oxímetro dejó de funcionar el tercer día, por lo que sólo se tienen datos de oxígeno disuelto de los días 6 y 24 de octubre.



Figura 7. Recogida de agua con la ayuda de un cubo para las zonas menos accesibles. (Imagen de elaboración propia).



Figura 8. Izquierda: Medidor de oxígeno disuelto YSI ProODO™ (www.ysi.com). Derecha: sonda multi paramétrica WTW Multi 340i. (www.geotechnv.com)

Una vez en el laboratorio, el procesado de las muestras consistió en un filtrado por vacío, cuyo objetivo principal es el de separar el fitoplancton presente en el agua para la determinación de clorofila *a*. De cada muestra se filtraron 500 mL, que se repartieron en 5 botes de plástico, (correspondientes a los 5 nutrientes que se han determinado en este trabajo) y guardados en el congelador para su posterior análisis (figura 9). Los filtros se almacenaron en tubos individuales, envueltos en papel de aluminio para evitar la luz y congelados hasta el momento de su estudio.



Figura 9. Izquierda: filtrado por vacío de las muestras. Derecha: botes para la toma (detrás) y almacenamiento post-procesado (delante) de las muestras. (Imágenes de elaboración propia).

2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

Los métodos analíticos empleados para la determinación de los distintos nutrientes presentes en las muestras de agua se describen a continuación. Excepto para la clorofila *a*, para el resto de variables se siguió la metodología propuesta por Aminot y Chaussepied (1983).

Amonio (NH_4^+)

La determinación del amonio se basa en la reacción de Berthelot: el amonio reacciona con el hipoclorito en medio alcalino para dar lugar a una monocloroamina, que en presencia de fenol y catalizado por nitroprusiato, da lugar a la formación de azul de indofenol. La presencia de calcio y magnesio provoca interferencias, que se anulan con la adición de citrato trisódico. Además, es importante enjuagar todo el material con agua

Milli-Q antes del análisis, para eliminar cualquier contaminación posible. Dado que el amonio es un compuesto muy inestable y volátil es imprescindible llevar a cabo su determinación nada más procesar las muestras. El azul de indofenol adquiere una tonalidad turquesa (figura 10), cuya absorción se mide a 630 nm en el espectrofotómetro. El límite de detección es de 0,1 μM (o $\mu\text{mol/L}$).

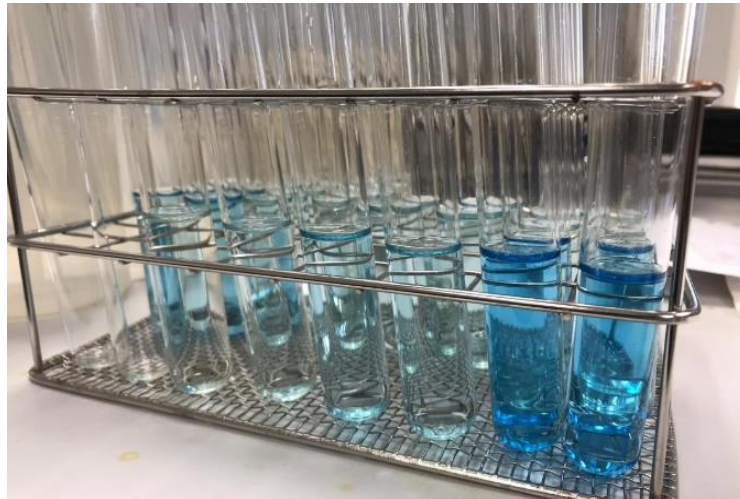


Figura 10. Determinación de amonio en las muestras. (Imagen de elaboración propia).

Nitrito + nitrato ($\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$)

La determinación del nitrito + nitrato se basa en la reducción de los nitratos a nitritos a través de una columna de cobre y cadmio en medio básico, lo que se conoce como la reacción de Griess. El ion nitrito reacciona con la sulfanilamida para formar un diazocompuesto que, junto con la N-naftiletildiamina, genera un complejo de color rosado. La intensidad de la coloración es proporcional a la cantidad de nitritos presentes (figura 11), y su absorbancia se mide a 543 nm. El límite de detección es de 0,1 μM .

Nota: al pasar la muestra por la columna, lo que se obtiene es la suma del nitrito naturalmente presente en la muestra y del nitrato reducido a nitrito. Para obtener la concentración de nitrato, se miden los nitritos (sin pasar la muestra por la columna) y se hace la resta.



Figura 11. Determinación de nitritos. Nótese la diferencia de intensidad del color en función de las concentraciones: a mayor intensidad, mayor concentración. (Imagen de elaboración propia).

Fosfato (PO_4^{3-})

Para la determinación del PO_4^{3-} se ha seguido la metodología conocida como método colorimétrico del azul de molibdeno. Mediante la adición de molibdato amónico y tartrato de antimonio en medio ácido se forma el complejo fosfomolibdato de antimonio, el cual es reducido por el ácido ascórbico para dar lugar al fosfomolibdato reducido, de coloración azulada cuya absorbancia se mide a 810 nm. No obstante, con esta técnica la concentración real de PO_4^{3-} puede ser sobrestimada a causa de la presencia de otras formas químicas, como los ésteres fosfóricos, debido a su hidrólisis catalizada por el molibdato, capaces de reaccionar de forma similar con el molibdato de antimonio. Su límite de detección es de 0,01 μ M.

Ácido ortosilícico (Silicio Reactivo disuelto, $Si(OH)_4$)

La técnica empleada para la determinación del ácido ortosilícico disuelto en el agua de mar consiste en la reacción de este ácido con el molibdato amónico. El método radica

en la formación de un compuesto amarillento a partir del $\text{Si}(\text{OH})_4$ y el molibdato amónico, que a su vez es reducido con el metolsulfito para formar el silicomolibdato, un complejo azulado cuya absorción máxima se da a 810 nm. Para este método, es indispensable que todo el material sea de plástico (figura 12), puesto que el vidrio del material de laboratorio contiene borosilicato y al interaccionar con la muestra, provocaría una sobreestimación en las medidas. Su límite de detección es de $0,1 \mu\text{M}$.



Figura 12. Determinación de Si. En vez de tubos de ensayo convencionales, se usan tubos de policarbonato para evitar interferencias con el borosilicato. (Imagen de elaboración propia).

Clorofila a (WCI-a)

La clorofila a fue determinada por el método tricromático basado en espectrofotometría visible, descrito en APHA et al. (2012). Consiste en la adición de acetona tamponada al tubo que contiene el filtro con la muestra. La acetona extrae el pigmento de las células y mediante centrifugado se separan los restos del filtro, del pigmento contenido en el sobrenadante. En este caso, se miden simultáneamente las absorbancias a 630, 647, 664 y 750 nm, mediante un espectrofotómetro multispectral. Los datos de absorbancia obtenidos se implementan en la ecuación:

$$C_a(\text{mg/L}) = 11.85(DO664) - 1.54(DO647) - 0.08(DO630)$$

Donde DO = densidad óptica (o absorbancia) de la muestra a una longitud de onda. A las absorbancias de 630, 647 y 664 nm de la fórmula se les debe restar la absorbancia a 750 nm.

Finalmente, para obtener la concentración en mg/m^3 (o $\mu\text{g/L}$), se aplica la fórmula:

$$C_a(\text{mg/m}^3) = \frac{C_a(\text{mg/L}) * \text{vol. acetona(L)}}{\text{vol. muestra filtrado (m}^3\text{)}}$$

3. RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

A partir de los análisis de todas las muestras de agua, se obtuvieron los resultados que están resumidos en la tabla 2.

Tabla 2. Resumen de los datos obtenidos, ordenados por fecha y punto de muestreo (NID: Nitrógeno Inorgánico Disuelto; PO_4^{3-} : fosfatos; DSi: Silicio Reactivo Disuelto; Cfl a: Clorofila a; OD: oxígeno disuelto; %Sat. O₂: porcentaje de saturación de oxígeno; S: Salinidad; Cond.: Conductividad).

		Bullent (desembocadura)	Racons (desembocadura)	Bullent (cabecera)	Ullal natural	Barranquet	Racons (cabecera)
6 oct. 2018	NID (μM)	106,88	14,68	-	-	-	-
	PO_4^{3-} (μM)	0,27	0,92	-	-	-	-
	DSi (μM)	104,10	38,1	-	-	-	-
	Cfl a (mg/m^3)	1,59	85,65	-	-	-	-
	OD (mg/L)	5,61	13,00	-	-	-	-
	%Sat. O ₂	79,4	195	-	-	-	-
	S (‰)	2,5	13,6				
	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	4380	-				
24 oct. 2018	NID (μM)	71,59	54,48	64,66	1,03	8,75	100,13
	PO_4^{3-} (μM)	2,94	0,72	0,06	6,74	0,88	1,70
	DSi (μM)	233,3	256,2	105,8	282,5	346,0	112,4
	Cfl a (mg/m^3)	6,87	8,29	2,83	16,61	6,80	1,65
	OD (mg/L)	4,36	2,91	6,06	2,12	1,55	7,06
	%Sat. O ₂	59,2	39,7	82,3	29,4	21,4	94,5
	S (‰)	1,5	2,9	0,5	1,2	1,9	2,1
	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2750	4810	1225	2310	3460	3800
9 nov. 2018	NID (μM)	95,11	67,92	66,41	1,13	2,26	80,04
	PO_4^{3-} (μM)	0,46	0,55	0,32	0,48	0,50	0,51
	DSi (μM)	135,9	230,2	116,9	298,2	159,4	117,1
	Cfl a (mg/m^3)	1,06	11,71	1,47	11,42	18,06	1,18
	S (‰)	3,5	2,5	0,4	1,2	2	2,2
	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	5780	4380	1164	2380	3530	3280
21 nov. 2018	NID (μM)	97,50	67,36	-	-	-	-
	PO_4^{3-} (μM)	0,68	1,30	-	-	-	-
	DSi (μM)	137,7	159,9	-	-	-	-
	Cfl a (mg/m^3)	2,53	3,49	-	-	-	-
	S (‰)	1,7	3,1				
	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	3120	5250	-	-	-	-
5 dic. 2018	NID (μM)	84,70	81,00	79,20	5,10	20,00	87,80
	PO_4^{3-} (μM)	0,37	0,50	0,23	0,21	0,21	0,21
	DSi (μM)	83,5	149,2	108,5	325,6	65,3	78,6
	Cfl a (mg/m^3)	6,14	7,97	1,94	14,09	27,91	1,53
	S (‰)	3,2	2,2	0,6	1,1	2,2	2,3
	Cond. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	3960	3880	1380	2100	3820	3960

Para una mejor comprensión de los mismos, se van a dividir en 4 grupos de resultados: la variación temporal y espacial, la diferencia de concentraciones entre la cabecera y la desembocadura de los ríos, una comparativa con datos previos y, por último, se mostrará el resultado de la estimación de los flujos de nutrientes a partir de sus concentraciones en la salida de los ríos.

3.1. DATOS METEOROLÓGICOS

La siguiente tabla (tabla 3), recoge los datos de precipitaciones acontecidas durante el periodo de muestreo. Destacan sobre todo dos episodios de lluvias intensas, los días previos al segundo y cuarto días de muestreo (24 de octubre y 21 de noviembre, respectivamente). Los datos de precipitaciones corresponden a la estación meteorológica de Oliva, siendo extrapolables al marjal por su cercanía, ya que se encuentra a unos 4 km de la zona más cercana del marjal, y a unos 8,5 km de la zona más alejada (Base de datos meteorológica, AEMET).

Tabla 3. Datos de precipitaciones a lo largo de la duración de la campaña: del 1 de octubre al 5 de diciembre de 2018. En naranja están resaltadas las fechas de cada muestreo. En verde destacan los episodios de lluvias intensas en los días previos a los muestreos. (Base de datos meteorológica, AEMET).

FECHA	Precipitación: l/m ²	FECHA	Precipitación: l/m ²	FECHA	Precipitación: l/m ²
01-10-2018	0	23-10-2018	0	14-11-2018	2.2
02-10-2018	0	24-10-2018	0.1	15-11-2018	93.4
03-10-2018	0	25-10-2018	0	16-11-2018	10
04-10-2018	0	26-10-2018	0	17-11-2018	1.8
05-10-2018	0	27-10-2018	11.2	18-11-2018	0.2
06-10-2018	0	28-10-2018	0	19-11-2018	54.8
07-10-2018	0	29-10-2018	0	20-11-2018	0.4
08-10-2018	0	30-10-2018	5.8	21-11-2018	0.1
09-10-2018	0	31-10-2018	3	22-11-2018	0.1
10-10-2018	0	01-11-2018	0	23-11-2018	0
11-10-2018	0	02-11-2018	0.4	24-11-2018	0
12-10-2018	0	03-11-2018	0	25-11-2018	0
13-10-2018	0	04-11-2018	0	26-11-2018	0.3
14-10-2018	5.8	05-11-2018	1.4	27-11-2018	0
15-10-2018	0	06-11-2018	0	28-11-2018	0
16-10-2018	10.1	07-11-2018		29-11-2018	0
17-10-2018	6.8	08-11-2018	0.4	30-11-2018	0
18-10-2018	30.9	09-11-2018	1.9	01-12-2018	0
19-10-2018	44.1	10-11-2018	0	02-12-2018	0
20-10-2018	0.7	11-11-2018	0	03-12-2018	0
21-10-2018	0	12-11-2018	0	04-12-2018	0
22-10-2018	0.1	13-11-2018	0	05-12-2018	0

3.2. VARIACIÓN ESPACIAL Y TEMPORAL DE NUTRIENTES

- Nitrógeno Inorgánico Disuelto (NID):

En la figura 13 se representa la evolución de las concentraciones de nitrógeno inorgánico disuelto durante el periodo de estudio, para cada punto de muestreo. Ambos ríos (tanto en su cabecera, como en la desembocadura), presentan los valores más altos, siendo el máximo registrado el del 6 de octubre en la desembocadura del Bullent, con 106,88 $\mu\text{mol/L}$, mientras que el canal del Barranquet y el ullal cuentan con valores notablemente inferiores (menos de 20 $\mu\text{mol/L}$). Cabe destacar que la muestra del primer día en la desembocadura del Racons presenta una concentración de NID anormalmente baja en comparación con la de los demás días, seguida de una tendencia de aumento a lo largo de la campaña. Esto se explica porque la salinidad de esta muestra es la más alta de todas (en la desembocadura, en función del caudal del río puede producirse entrada de agua salada) y la concentración de nutrientes en general es mucho más baja en las aguas salinas que en las aguas continentales.

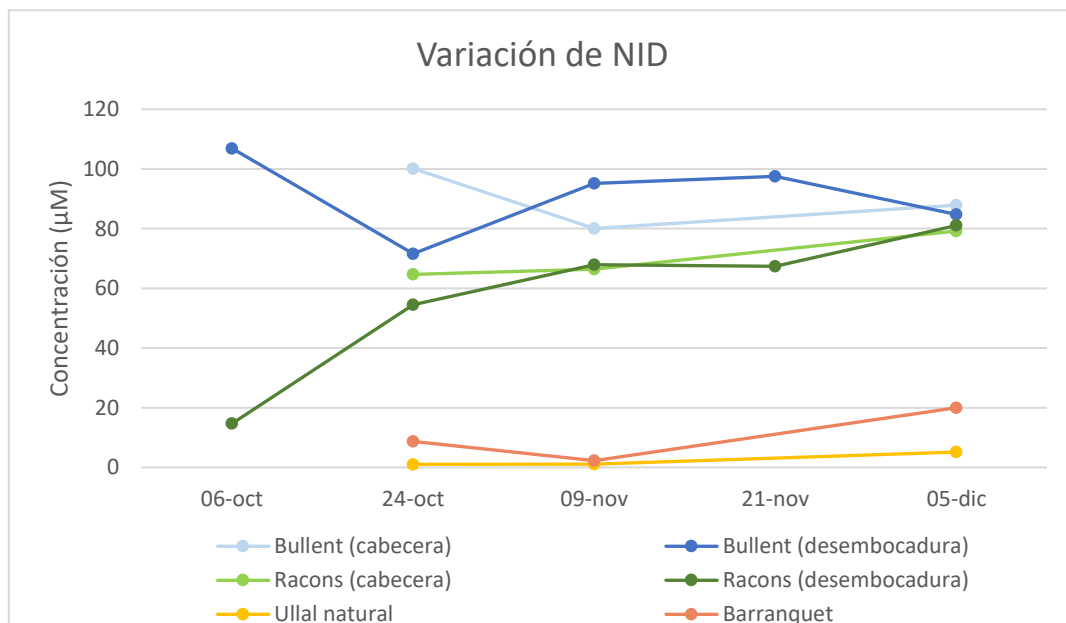


Figura 13. Variación espacio-temporal de NID en los 5 puntos de muestreo.

El hecho de que el ullal cuente con valores muy inferiores de NID es debido a que sus aguas provienen principalmente del acuífero basal. A pesar de existir infiltraciones de las aguas de regadío y de lluvia, los nutrientes son aprovechados por la biota, por lo que no llegan cantidades tan elevadas a este punto. Además, el caudal de agua en el ullal es muy bajo (1.5 $\text{hm}^3/\text{año}$, según el modelo conceptual de Ballesteros et al., 2010), lo que favorece la asimilación por parte de los micro y macrófitos. También, como se puede

ver en la tabla 2, la saturación de oxígeno en ese punto se encontraba al 29,4%, es decir, valores muy bajos. En estas condiciones, puede llegar a producirse desnitrificación, por la cual los iones de nitrato (NO_3^-) son reducidos por bacterias heterótrofas a nitrógeno molecular: N_2 (Alventosa, 2015).

Algo similar se puede decir del canal del Barranquet. A pesar de que su caudal sea mayor, sigue siendo bajo en comparación con el de los dos ríos. El hecho de que el 9 de noviembre apenas haya NID, puede deberse a un proceso de desnitrificación, durante el cual se agotaron los nutrientes y que, además, se explicaría por el bajo porcentaje de saturación de oxígeno medido el 24 de octubre (21,4%).

En cuanto a los ríos, la causa más probable de unos valores tan elevados es la filtración de aguas de riego que contienen fertilizantes nitrogenados. Además, se sabe que el río Racons recibe el efluente de la EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales) de Pego (situada a 1,5 km al noreste de la ciudad). No obstante, la planta realiza una eliminación de nitrógeno y fósforo durante su tratamiento secundario dado que el marjal es considerado zona sensible (ficha técnica EDAR de Pego, EPSAR, Generalitat Valenciana, 2019). La concentración de NID en la desembocadura del río Racons no dejó de aumentar durante todo el periodo de muestreo, pasando de 14,68 a 81,05 $\mu\text{mol/L}$ desde el primer día hasta el último, aunque dicho aumento parece frenarse ligeramente a medida que pasan los días.

Destaca el pico en la concentración de NID en la desembocadura del río Bullent, que decae rápidamente, para pasar de 106,88 a 71,59 $\mu\text{mol/L}$ del primer día al segundo. La cabecera del mismo río presenta una variación semejante, salvo que el pico de concentración ocurrió el segundo día, alcanzando 100,13 $\mu\text{mol/L}$, que disminuyó hasta 80,03 $\mu\text{mol/L}$ el tercer día. Esto parece indicar que se han producido vertidos puntuales con concentraciones elevadas de compuestos nitrogenados. Teniendo en cuenta que el NID es el resultado de la suma de los iones NO_3^- , NO_2^- y NH_4^+ , se muestra en la figura 14 el porcentaje relativo de cada uno en el total de NID, para los tres días en los que se cuenta con datos de los 6 puntos de muestreo. Se puede ver claramente cómo los nitratos son el componente principal del nitrógeno inorgánico disuelto, sobre todo en ambos ríos, donde representa más del 85% del total en la desembocadura del río Racons, el 24 de octubre, y más del 90% el resto de días tanto en la cabecera como en la desembocadura de ambos ríos.

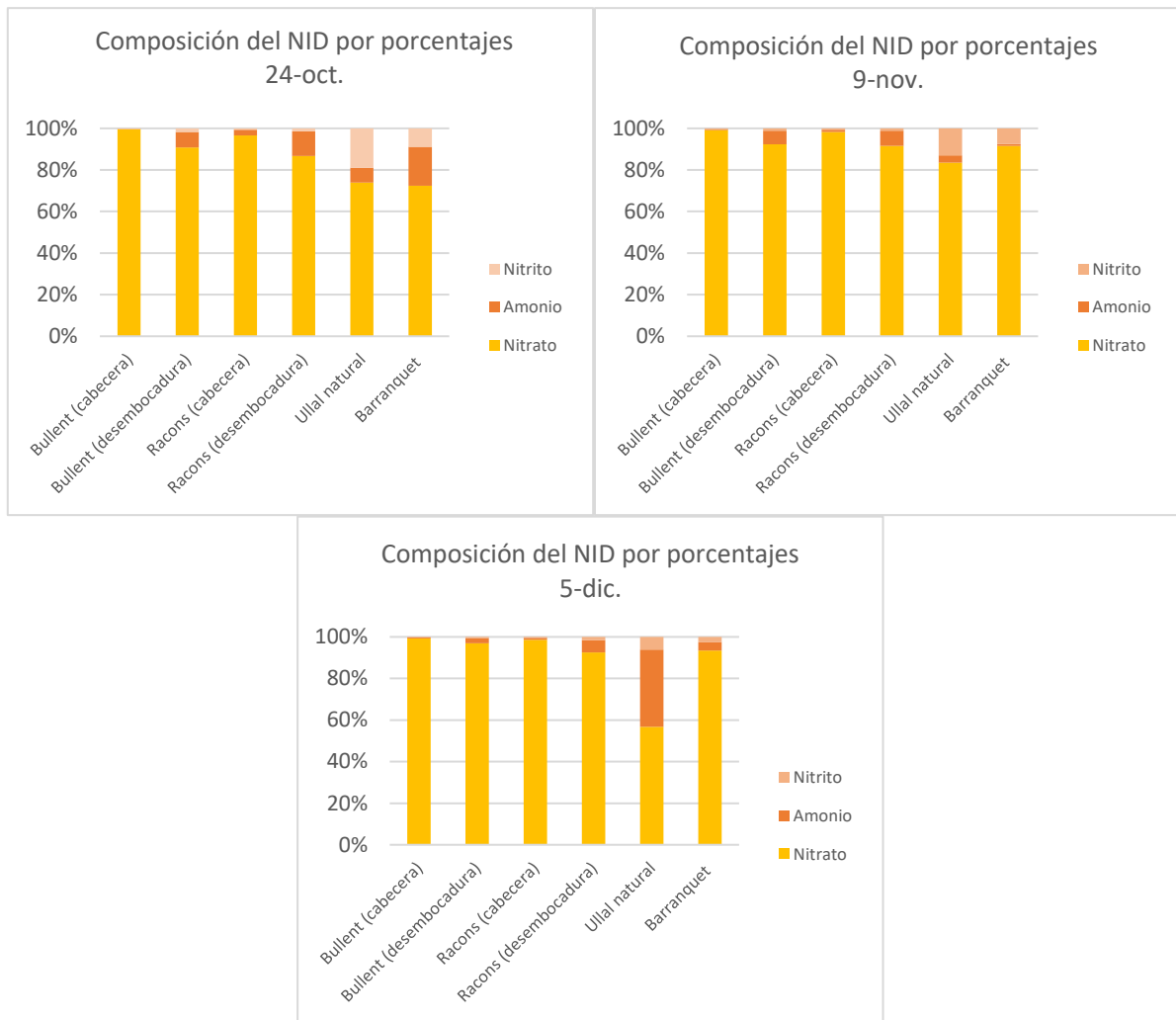


Figura 14. Porcentajes relativos de Nitritos, Nitratos y Amonio con respecto al total de NID en los días 24 de octubre, 9 de noviembre y 5 de diciembre.

Visto esto, se puede afirmar que los vertidos puntuales antes mencionados corresponden a descargas de aguas de riego con fertilizantes, cuyo componente principal son los nitratos. Cabe mencionar, que a medida que pasan los días, la proporción de nitratos ha aumentado en todos los puntos, excepto en el ullal que, como se vio anteriormente, está más aislado que el resto de localizaciones, lo que da lugar a procesos distintos, como la desnitrificación, en este caso.

Tras observar los datos de precipitaciones en el periodo de muestreo (tabla 3), se puede apreciar cómo los días previos a la primera toma de muestras, no hubo precipitaciones, mientras que unos días antes del segundo y cuarto muestreos sí que cayeron lluvias, con un máximo de 44,1 L/m² el 19 de octubre y de 93,4 L/m² el 15 de noviembre. Probablemente estas lluvias favorecieron el arrastre de los fertilizantes empleados en los cultivos, hacia los ríos, justificando así el aumento general observado.

- Fosfatos:

La figura 15 muestra cómo ha ido variando la concentración de fosfatos en cada punto y a lo largo de la campaña. Lo primero que destaca es un valor extremo en el ullal natural, el 24 de octubre. Esto podría haberse debido a factores como algún episodio de vertido puntual de residuo fosfatado o una posible contaminación de la muestra, ya que un proceso de mineralización de materia orgánica parece descartarse por los bajos niveles de NID para ese mismo punto y día.

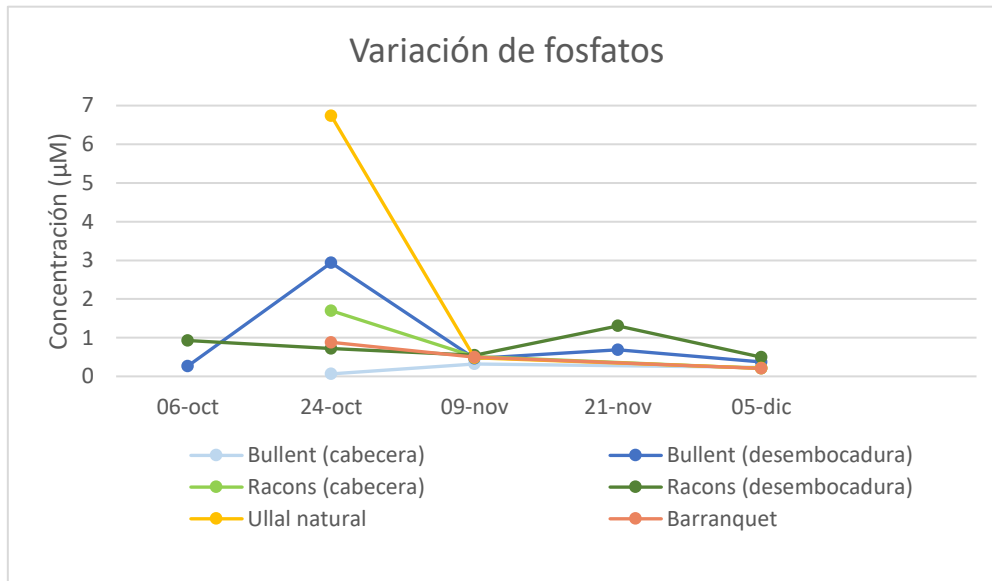


Figura 15. Variación espacio-temporal de fosfatos en los 5 puntos de muestreo.

Lo segundo que llama la atención es la presencia de dos picos, cada uno en una desembocadura y en un día distinto. El pico en la desembocadura del Bullent ocurrió el 24 de octubre, alcanzando 2,94 $\mu\text{mol/L}$, mientras que el de la desembocadura del Racons se dio el 21 de noviembre, con un valor inferior de 1,30 $\mu\text{mol/L}$. Estos picos se dieron en días posteriores a precipitaciones intensas (tabla 3), lo cual lleva a pensar que, por un lado, al igual que en el caso del nitrógeno, esto favorezca el lixiviado de los fertilizantes. No obstante, las dos cabeceras han resultado tener menos concentración, por lo que todo apunta a que los picos de concentración en las desembocaduras sean debidos a vertidos puntuales de aguas residuales domésticas y escorrentía de origen agrícola.

Tanto las cabeceras de los ríos, como el canal del Barranquet y el ullal muestran tendencias decrecientes. Esto puede deberse a que, en caso de haber recibido alguna descarga de fosfatos, este nutriente tiene, como se mencionaba anteriormente, una elevada tasa de asimilación. Por ello, si en los 3 puntos en cuestión no existen aportes continuados, se producirá un agotamiento progresivo del fósforo.



Figura 16. Detalle del canal del Barranquet. En la parte superior izquierda se aprecia eutrofización (flecha roja). (Imagen de elaboración propia).

Como se observa en la figura 16, en el canal del Barranquet existen puntos con claros signos de eutrofización. Esta foto fue tomada el 5 de diciembre, día en que las concentraciones, tanto de nitrógeno como de fósforo resultaron muy bajas (figuras 11 y 13), Lo que indica que ambos nutrientes fueron utilizados por la biomasa de algas para su crecimiento dejando niveles mínimos en las aguas.

- Silicio Reactivo Disuelto (DSi):

La variación de la concentración de DSi se muestra en la figura 17. Entre los días 6 y 24 de octubre, destaca un aumento muy brusco de la concentración en ambas desembocaduras, pasando de 38,1 a 256,2 $\mu\text{mol/L}$ en el río Racons, y de 104,1 a 233,3 $\mu\text{mol/L}$ en el Bullent. Dado que el control antrópico sobre las descargas de este nutriente es prácticamente nulo, se piensa que, al igual que en los casos anteriores, las fuertes lluvias previas al segundo día de muestreo han lavado las rocas de las sierras que encierran el marjal, transportando el silicio erosionado hasta los ríos. Puede parecer que esto va en contra de los mínimos de concentración detectados en las cabeceras el segundo día (112,4 $\mu\text{mol/L}$ en el Racons y 105,8 $\mu\text{mol/L}$ en el Bullent). Sin embargo, la hipótesis que se postula es que entre los episodios de lluvia y el día de muestreo pasaron 4 días, por lo que, sin aportes adicionales de silicio ni ningún proceso o barrera física que lo retenga, éste sería arrastrado aguas abajo, hasta las desembocaduras.

Siguiendo este razonamiento, el 21 noviembre deberían darse concentraciones también elevadas, dado que durante los días previos las lluvias fueron mucho más intensas. A pesar de no tener datos de todos los puntos, existe la posibilidad de que, con tales

precipitaciones, la tasa de dilución aumentase, originando concentraciones menores que las del 24 de octubre. Esto justificaría, además, la tendencia decreciente generalizada, a excepción del ullal. Este punto muestra las mayores concentraciones de DSi, que oscilan entre 282,5 y 325,6 $\mu\text{mol/L}$ (el valor del 24 de octubre en el canal del Barranquet parece ser debido a un problema de contaminación de la muestra durante su análisis) y es que, al estar asociado a surgencias subterráneas, recibe un mayor aporte de este nutriente. No obstante, a pesar de la relación hidrológica existente entre los ullals y el acuífero basal, la mayor parte de las recargas de agua provienen de ambos ríos (Ballesteros et al., 2009). Por tanto, el motivo más probable de las elevadas concentraciones de DSi en el ullal es el mayor tiempo de residencia que experimenta el agua en estas zonas, sumado a un bajo aprovechamiento de este recurso por parte de diatomeas y silicoflagelados.

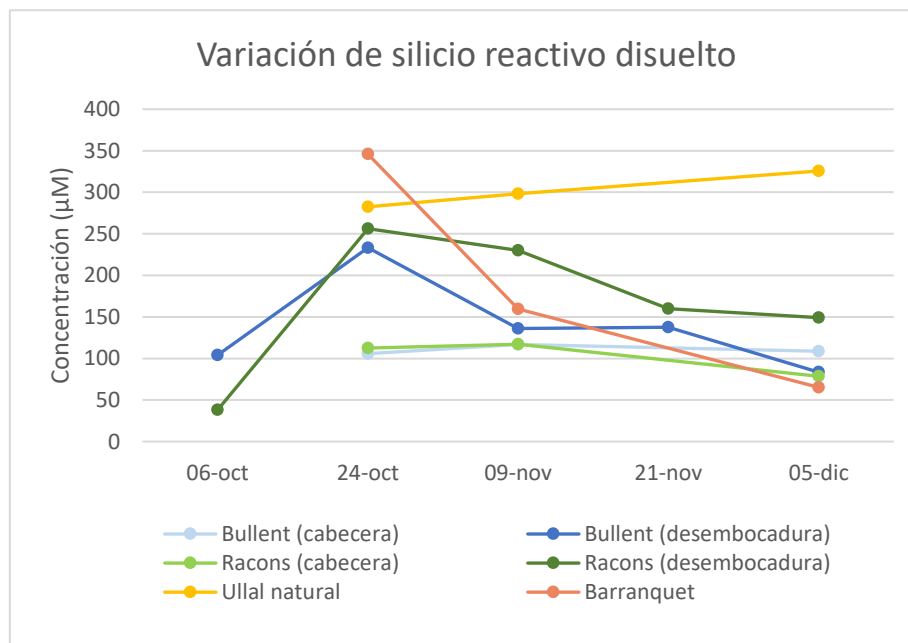


Figura 17. Variación espacio-temporal de silicio reactivo disuelto en los 5 puntos de muestreo.

- Clorofila *a*:

Como se puede notar en la figura 18, en las variaciones de la concentración de clorofila *a*, un punto destaca por encima del resto, con una concentración de 85,65 mg/m^3 . Este punto corresponde a la muestra del primer día en la desembocadura del río Racons. Ese día, la conexión del río con el mar estaba cerrada por una barra de arena (figura 19), lo cual indica que el caudal del río tenía menos importancia que el transporte litoral de sedimentos. Esto concuerda con la ausencia total de precipitaciones los días anteriores, mostrada en la tabla 3.

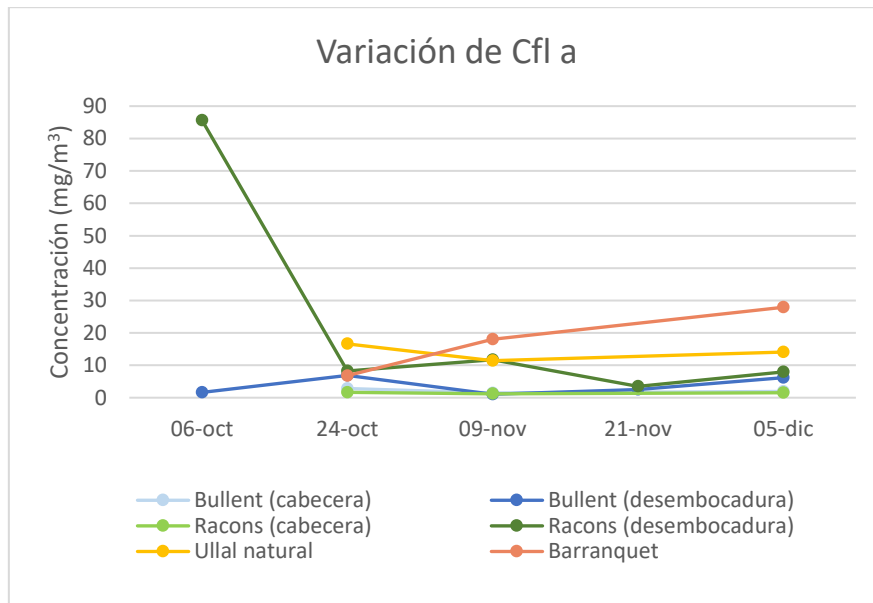


Figura 18. Variación espacio-temporal de clorofila a en los 5 puntos de muestreo.

Con la ausencia de caudal, remoción y turbulencia, el fitoplancton es capaz de un mayor aprovechamiento de los nutrientes, ocasionando unas concentraciones extremas de clorofila a. Además, como se puede observar en la tabla 3, la salinidad en ese punto mostró un pico (13,6 ‰), mientras que el resto de días osciló entre 2,2 y 2,9 ‰. Esto pone de manifiesto un proceso de intrusión salina. El segundo día, el caudal del río había aumentado, abriendo la conexión al mar. Esto se ve perfectamente reflejado en la concentración del pigmento, que desciende bruscamente hasta los 8,29 mg/m³, así como en la salinidad, que bajó hasta 2,9 ‰.

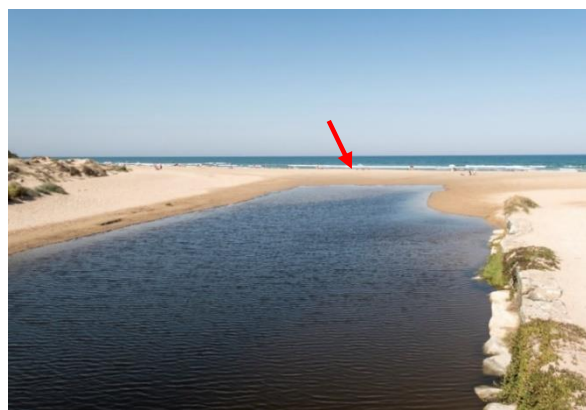


Figura 19. Desembocadura del río Racons el 6 de octubre. Nótese la barrera de arena (flecha roja) que cierra la salida del río al mar. (Imagen de elaboración propia).

Como el primer punto se sale con mucho de la escala de concentraciones típicas encontradas el resto de días en todos los puntos, en la figura 20 se representa la variación de clorofila *a* eliminando el punto extremo. De esta manera, se logra ver con claridad dicha variación en los distintos puntos de muestreo.

Estudiando primero ambas cabeceras, llama la atención que, aun habiendo presencia de nutrientes, la concentración de clorofila *a* se mantuvo muy baja durante el estudio. Como se mencionó anteriormente, quizás el hecho de que aguas arriba los caudales sean mayores (y por tanto exista mayor turbulencia en el agua), limita el aprovechamiento de los nutrientes por parte del fitoplancton.

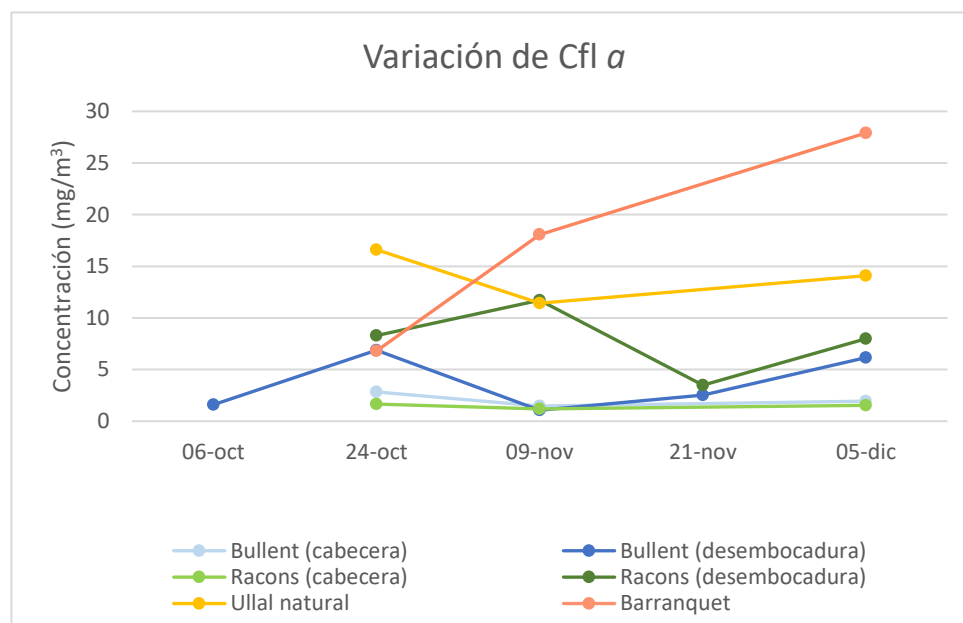


Figura 20. Variación espacio-temporal de la concentración de clorofila *a* en los 5 puntos de muestreo, eliminando el valor del 6 de octubre correspondiente a la desembocadura del río Racons.

Para abordar las variaciones en la concentración de clorofila *a* y su relación con los nutrientes, es necesario establecer cuál es el limitante. Redfield et al. (1963) definieron las relaciones de nutrientes disueltos requeridas por el fitoplancton, siendo 16:16:1 (N:Si:P). Las variaciones de estas relaciones van a definir cuál es el nutriente limitante para el crecimiento del fitoplancton. Además, otros estudios (Dortch y Whitley, 1992 y Justic et al., 1995), establecieron unos rangos de referencia para determinar cuál es el nutriente potencialmente limitante en cada caso. Según su criterio:

1. N como nutriente potencialmente limitante: $N:P < 10$ y $N:Si < 1$
2. P como nutriente potencialmente limitante: $N:P > 22$ y $Si:P > 22$
3. Si como nutriente potencialmente limitante: $N:Si > 1$ y $Si:P < 10$

Tabla 4. Relaciones N:P, N:Si y Si:P obtenidas. En verde resalta una relación N:P de equilibrio. En rojo resaltan los puntos en los que el N fue limitante.

		Bullent (desembocadura)	Racons (desembocadura)	Bullent (cabecera)	Ullal natural	Barranquet	Racons (cabecera)
6 oct. 2018	N:P	395,9	16,0	-	-	-	-
	N:Si	1,0	0,4	-	-	-	-
	Si:P	385,6	41,4	-	-	-	-
24 oct. 2018	N:P	24,4	75,7	1077,7	0,2	9,9	58,9
	N:Si	0,3	0,2	0,6	0,0	0,0	0,9
	Si:P	79,4	355,8	1763,3	41,9	393,2	66,1
09 nov. 2018	N:P	206,8	123,5	207,5	2,4	4,5	156,9
	N:Si	0,7	0,3	0,6	0,0	0,0	0,7
	Si:P	295,4	418,5	365,3	621,3	318,8	229,6
21 nov. 2018	N:P	143,4	51,8	-	-	-	-
	N:Si	0,7	0,4	-	-	-	-
	Si:P	202,5	123,0	-	-	-	-
05 dic. 2018	N:P	228,9	162,0	344,3	24,3	95,2	418,1
	N:Si	1,0	0,5	0,7	0,0	0,3	1,1
	Si:P	225,7	298,4	471,7	1550,5	311,0	374,3

La tabla 4 recoge las relaciones entre nutrientes obtenidas en la campaña. El 6 de octubre, la desembocadura del río Racons mostró una relación de Redfield óptima, lo que se traduce en la elevada concentración de clorofila *a* que se obtuvo ese día. El resto de días, tanto en cabeceras, como en desembocaduras de los dos ríos, el nutriente potencialmente limitante fue el fósforo. En el caso de la desembocadura del río Bullent el 24 de octubre, se aprecia un aumento en la concentración de clorofila *a*. La relación N:P ese día era muy cercana a 22 (N:P = 24,4), por lo que se puede asumir que hubo cierta disponibilidad de P, que acabó agotándose, como así lo refleja la disminución en la concentración de pigmento registrada el 9 de noviembre, así como la inestabilidad general de la misma.

En cuanto al ullal natural y al Barranquet, se aprecia claramente cómo en los días 24 de octubre y 9 de noviembre el nutriente limitante es el N, aunque el 5 de diciembre, el fósforo es claramente limitante en el Barranquet, y la relación N:P se mantiene cerca de los límites en el ullal. Esto revela que ambos sistemas no parecen recibir aportes de aguas ricas en nutrientes en la misma medida que lo hacen los ríos, especialmente en el caso del ullal, que muestra las relaciones N:P más bajas que las del Barranquet. A pesar de ello, los valores de clorofila *a* en ambos sitios son elevados, lo cual parece responder, por un lado, a un menor hidrodinamismo y, por otro lado, a una dinámica distinta en la relación de nutrientes.

3.3. DIFERENCIAS ENTRE CABECERA Y DESEMBOCADURA

La figura 21 recoge las comparativas, para cada nutriente y la clorofila *a*, entre la cabecera y la desembocadura de ambos ríos, de los 3 días en los que se obtuvieron muestras en todos los puntos. Como pauta general, las concentraciones de nutrientes son más elevadas en la desembocadura, con algunas excepciones. El hecho de que aumenten dichas concentraciones es lógico, ya que a medida que el agua atraviesa zonas de cultivo, zonas urbanas o, simplemente, discurre por el mismo cauce, se va a ir “enriqueciendo” en nutrientes, ya sea por vertidos antropogénicos, o por procesos naturales. Esta pauta general no siempre se cumple, dando lugar a algunas excepciones, que se tratan a continuación.

En el río Racons, las concentraciones de NID fueron siempre mayores en la cabecera que en la desembocadura, y la diferencia entre ambos puntos fue mayor el 24 de octubre, dándose casi el doble de concentración en la cabecera (100,13 $\mu\text{mol/L}$, contra los 54,48 $\mu\text{mol/L}$ de la desembocadura). Los siguientes días, la tendencia fue de una diferencia cada vez menor entre puntos (12,12 $\mu\text{mol/L}$ de diferencia el 9 de noviembre y 6,8 $\mu\text{mol/L}$ de diferencia el 5 de diciembre).

En cuanto al Silicio, en el río Bullent, únicamente el 5 de diciembre se obtuvo menor concentración en la desembocadura. Con el paso de los días, la diferencia de concentraciones entre cabecera y desembocadura fue siendo cada vez menor, para pasar de caer a favor de la desembocadura, a caer a favor de la cabecera. Dado que en la cabecera las concentraciones de DSi se mantienen relativamente estables, en algún punto del recorrido debe de tener lugar un proceso por el cual se está retirando este nutriente del agua.

Con respecto a la concentración de fosfatos en el río Racons, la cabecera muestra un pico de concentración el 24 de octubre, que no se volvió a dar en los siguientes muestreos.



Figura 21. Diferencias de concentración de nutrientes entre la cabecera y la desembocadura de los dos ríos. Están representadas las 3 fechas en las que se obtuvieron datos de todos los puntos.

La clorofila *a* muestra una concentración más baja en la desembocadura del río Bullent el 9 de noviembre. Además, dicha concentración es mucho menor a la detectada los otros dos días en el mismo lugar. Es probable que en días anteriores se produjese un vertido cuya composición fuese perjudicial para el fitoplancton y, a pesar de haberse producido un crecimiento de algas, éstas hubiesen desaparecido antes del muestreo.

3.4. COMPARATIVA DE DATOS

La Consellería de Agricultura, Medio Ambiente, Cambio Climático y Desarrollo Rural (Generalitat Valenciana) dispone de un Programa de seguimiento de zonas húmedas, que abarca también el Marjal de Pego-Oliva. En este programa, se han ido recogiendo datos de diferentes parámetros, entre los cuales se encuentran los analizados en este trabajo. Dichos datos son públicos y se pueden consultar en la página web de la Generalitat Valenciana (www.agroambient.gva.es). De los 13 puntos de muestreo que contempla el programa, por cercanía, sólo 6 pueden ser comparables a los elegidos en este trabajo. De esos 6, únicamente 2 tienen datos de los nutrientes aquí analizados (Bullent Pont San Pere y Racons, figura 23).

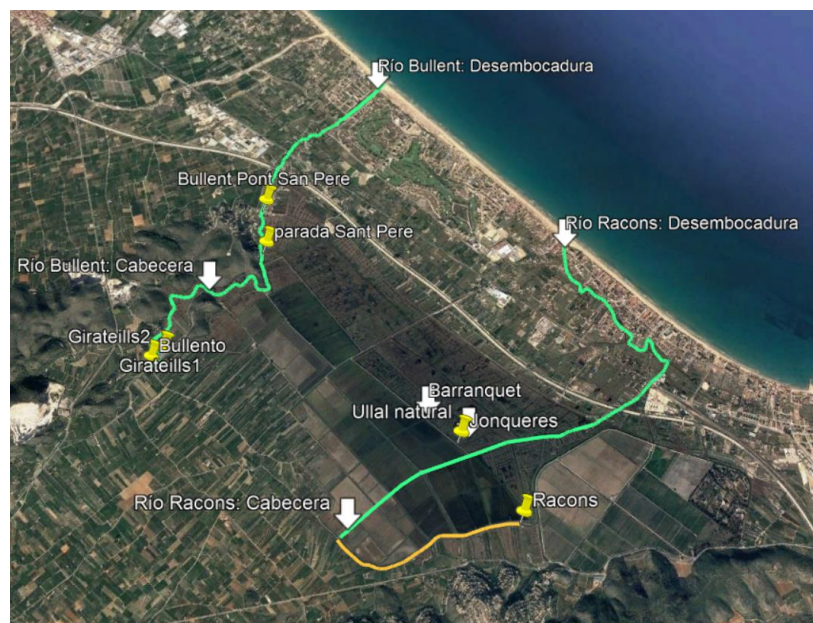


Figura 23. Localización de aquellos puntos recogidos en el Programa de Seguimiento de Zonas Húmedas (chinchetas amarillas) que son comparables con los de este estudio (flechas blancas). Aunque el punto "Racons" esté alejado del de la cabecera, se asume que el agua es la misma y que sus características no son susceptibles de variar a lo largo del tramo resaltado en naranja. (Google Earth™).

Antes de comparar los datos obtenidos en este estudio con los del programa de seguimiento, es preciso aclarar dos cosas. En primer lugar, los métodos de determinación empleados en ambos casos no son los mismos y, a pesar de que no se especifican dichos métodos en el caso de la Consellería, lo trascendente son los límites de detección de los mismos. Mientras que los límites de detección de los métodos llevados a cabo en este estudio son de $0,1\mu\text{mol/L}$ (para amonio, nitrato y silicio reactivo disuelto) y de $0,01\mu\text{mol/L}$ (para el nitrito y los fosfatos), los límites de detección de los métodos empleados en el programa de seguimiento son los siguientes:

- **Amonio:** 0,35 mg/L, lo que equivale a **19,4 $\mu\text{mol/L}$** (desde el año 2010 hasta marzo del 2017) y 0,1 mg/L, equivalente a **5,6 $\mu\text{mol/L}$** (a partir de mayo del 2017).
- **Nitritos:** 0,05 mg/L, lo que equivale a **1,09 $\mu\text{mol/L}$**
- **Fosfatos:** 0,1 mg/L, lo que equivale a **3,23 $\mu\text{mol/L}$**
- **Nitratos:** 5 mg/L, que equivalen a **80,6 $\mu\text{mol/L}$**

Unos límites de detección tan altos implican que, en la mayoría de ocasiones, no se detecte el nutriente que se quiere determinar. Es importante mencionar también, que la escala temporal de ambos grupos de datos no coincide, esta comparación es meramente orientativa.

En segundo lugar, en el programa de seguimiento no se miden las concentraciones de silicio reactivo disuelto. Además, el único dato comparativo que se ha encontrado para este nutriente es el aportado por Terradas et al. (1989), correspondiente a los ullals de Xeresa (Comarca de la Safor).

La tabla 5 resume los rangos de concentración recogidos en el programa de seguimiento en los puntos “Racons” y “Bullent Pont San Pere”, desde el año 2010, y se comparan con los datos obtenidos en este estudio en los puntos “Río Racons: cabecera” y “Río Bullent: cabecera”, respectivamente.

Tabla 5. Comparativa de datos entre el programa de seguimiento y este trabajo.

		Programa Seguimiento (mín./máx.)	Presente estudio (mín./máx.)	
<i>Racons</i>	NH ₄ ⁺ (μM)	<5,6 / 61,7	<0,1 / 0,5	<i>Río Racons: cabecera</i>
	NO ₂ ⁻ (μM)	<1,09 / 2,39	0,26 / 0,31	
	NO ₃ ⁻ (μM)	<80,6 / 419,4	71,24 / 86,00	
	PT (μM)	<3,23 / 7,42	0,21 / 1,7	
	Clf a (mg/m ³)	<0,1 / 18,2	1,18 / 1,65	
	OD (mg/L)	0,9 / 12,7	7,06*	
	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	1500 / 5200	1164 / 1380	
<i>Bullent Pont San Pere</i>	NH ₄ ⁺ (μM)	<5,6 / 42,2	0,6 / 1,8	<i>Río Bullent: cabecera</i>
	NO ₂ ⁻ (μM)	<1,09 / 2,39	0,39 / 0,47	
	NO ₃ ⁻ (μM)	145,2 / 951,6	54,91 / 71,90	
	PT (μM)	<3,23 / <3,23	0,06 / 0,32	
	Clf a (mg/m ³)	<0,1 / 7,8	1,47 / 2,83	
	OD (mg/L)	4,4 / 24	6,06*	
	Cond. ($\mu\text{S/cm}$)	1020 / 12010	3800 / 3960	

*Sólo se tiene un dato de cada punto

Los datos que más coinciden son los de conductividad y los de oxígeno disuelto. Es lógico puesto que son parámetros que se miden con sondas y no existen diferencias notables en la medida que pueda devolver una u otra marca/modelo.

En lo que al amonio se refiere, en este trabajo se han encontrado valores máximos inferiores y se han logrado detectar concentraciones muy bajas en los mínimos. Lo primero seguramente sea a causa del periodo de tiempo. Al tener 8 años de datos, es más probable que se den procesos en algún momento dado que incrementen la concentración de amonio en el agua. En cuanto a lo segundo, es una consecuencia de los diferentes límites de detección, como se comentó anteriormente. Lo mismo ocurre con el nitrito.

El nitrato, por su parte, es el que mayores diferencias muestra. Las concentraciones de ambos puntos en el programa de seguimiento superan con creces las aquí medidas. A falta de más información, no se pueden esclarecer los motivos de tales diferencias, que podrían ser consecuencia de los distintos métodos de análisis con muy distintos límites de detección

La clorofila muestra diferencias menores, pero los rangos coinciden en cierta medida. Al igual que con el amonio, la escala temporal es la causante más probable de esto.

Por su parte, Terradas et al. (1989), expone un rango de concentraciones de DSi que oscila entre 100 y 160 $\mu\text{mol/L}$, en los ullals del Marjal de Xeresa, mientras que las concentraciones correspondientes al ullal obtenidas en este trabajo varían entre 282,5 y 325,6 $\mu\text{mol/L}$. Seguramente la cuenca geológica en la que se ubica el Marjal de Pego-Oliva sea la responsable de estos valores más elevados.

3.5. APORTES AL MEDIO MARINO

Los aportes de nutrientes al medio marino se calcularon tomando como referencia los caudales anuales estimados por Ballesteros et al. (2010), durante la elaboración del modelo conceptual de funcionamiento del marjal, y los acuíferos asociados. Para los cálculos se usaron los caudales de salida de ambos ríos (figura 4), tomando como valores de concentración, los promedios de los datos de N, P y Si, obtenidos en las desembocaduras. Los flujos (F) se calcularon atendiendo a la siguiente ecuación:

$$F = Q_{\text{río}} \cdot \bar{C}_{\text{nutriente}}$$

Donde $Q_{\text{río}}$ es el caudal del río y $\bar{C}_{\text{nutriente}}$ es la concentración media de cada nutriente. Para poder expresar los flujos de nutrientes en toneladas por año (t/año), es preciso convertir las unidades de concentración, de $\mu\text{mol/L}$, a g/L (tabla 6).

Tabla 6. Promedios de concentración de NID, PO_4^{3-} y DSi en las desembocaduras de los ríos Bullent y Racons.

			Río Bullent	Río Racons
$\bar{C}_{\text{nutriente}}$	N	g/L	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$7,99 \cdot 10^{-4}$
	P	g/L	$2,92 \cdot 10^{-5}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$
	Si	g/L	$3,89 \cdot 10^{-3}$	$4,67 \cdot 10^{-3}$

La tabla 7 recoge los caudales de ambos ríos y los flujos calculados para cada nutriente. Se puede apreciar que el río Racons efectúa mayores descargas de nutrientes, en consonancia con un caudal más elevado. Además, el nutriente que más se aporta al medio marino es el silicio, seguido del nitrógeno.

Tabla 7. Caudales de los ríos Bullent y Racons y flujos de nutrientes asociados.

		Río Bullent	Río Racons
$Q_{\text{río}}$ (hm ³ /año)		40,5	69,8
F (t/año)	N	51,7	55,8
	P	1,2	1,7
	Si	157,5	325,9

Los datos aquí obtenidos son consecuentes con los flujos de nutrientes estimados por Falco et al. (2010), en el estuario del río Ebro, donde un caudal mucho más elevado ($384 \text{ m}^3/\text{s}$, que equivalen a $12109,8 \text{ hm}^3/\text{año}$), conlleva unos aportes de nutrientes muy superiores a los aquí estimados. También concuerda el hecho de que las mayores descargas sean las de nitrógeno y silicio, remarcando aún más el carácter limitante del fósforo en costas mediterráneas, que también encontró Vicente (2011), en las costas del sector sur del Golfo de Valencia.

Por otro lado, Sospedra et al. (2018), estimaron las descargas de silicio provenientes de los ríos Bullent y Racons, entre los años 2004 y 2011. Obtuvieron que el río Racons aportaba una mayor cantidad de silicio que el río Bullent, lo cual está en consonancia con los resultados aquí obtenidos. No obstante, mientras que los datos de las descargas provenientes del río Bullent son similares en ambos trabajos, aquí se ha obtenido un flujo marcadamente superior proveniente del río Racons ($325,9 \text{ t/año}$, frente a las $146,3$

t/año obtenidas por Sospedra et al., (2018)). Esta diferencia probablemente radique en los distintos periodos de tiempo de cada estudio.

Por último, no está de más resaltar que estos flujos corresponden únicamente a las descargas de los ríos, sin embargo, como explica el modelo conceptual de Ballesteros et al. (2010), existe una salida de aguas subterráneas al mar, cuya cuantificación no contempla dicho modelo, por tratarse de algo sumamente complicado. Por tanto, se podría decir que, a los flujos de nutrientes aquí calculados, se les debería sumar la proporción (aún por determinar), correspondiente a las descargas de aguas subterráneas.

4. CONCLUSIONES

Las concentraciones de nutrientes obtenidas, así como su variabilidad, han aportado información valiosa acerca del estado del Marjal de Pego-Oliva, para el periodo en el que tuvo lugar el estudio. El ullal (y presumiblemente las zonas naturales del marjal), mantiene unas buenas condiciones de calidad de agua por haber probado ser un sistema en gran medida aislado de los aportes de nutrientes de ambos ríos y, además, la vegetación que allí crece está actuando como filtro verde, reteniendo nutrientes. Dichas condiciones se ven reflejadas en la abundancia y diversidad de macrófitos (y demás biota asociada) que allí se encuentran.

El canal del Barranquet, aunque mostró un comportamiento similar sin signos claros de contaminación, es más sensible a los efluentes agrícolas, con descargas puntuales de fertilizantes, que han demostrado ocasionar episodios localizados y puntuales de eutrofia.

Los ríos, con unas mayores concentraciones de nutrientes en la mayoría de casos, demostraron estar muy influenciados por los procesos de fertilización de los cultivos y posterior lixiviado. Las diferencias entre la cabecera y la desembocadura reforzaron esta conclusión, pues revelaron que en algún punto del cauce de los dos ríos tienen lugar vertidos, a parte de los provenientes del regadío, con efectos para las micro algas.

El efecto de las precipitaciones resultó ser determinante en distintos procesos, alterando considerablemente las relaciones entre nutrientes, provocando variaciones en sus concentraciones y modificando el caudal de los ríos, todo ello reflejado por unas concentraciones de clorofila *a* dispares e inestables. De aquí deriva que las zonas de aguas tranquilas o estancadas son especialmente vulnerables, por lo que requerirán un seguimiento acentuado.

Los flujos de nutrientes al mar aportan una idea interesante: si bien los aportes de nitrógeno y silicio son más abundantes que los del fósforo, es este último el que requiere mayor atención. Visto que es el factor limitante, si se produjesen descargas de fósforo de mayor envergadura, se podrían desencadenar floraciones masivas de algas. Por ello es imprescindible mantener un control intenso sobre el uso de fertilizantes, así como sobre los vertidos urbanos y de aguas residuales provenientes de la EDAR de Pego.

Por otro lado, la comparación con los datos de la Consellería de Medio Ambiente ha puesto sobre la mesa temas importantes. En primer lugar, las diferencias entre los métodos de determinación de la concentración de nutrientes, así como los elevados

límites de detección de sus métodos, imposibilitan la comparación eficiente de resultados. De la misma manera, el rango de tiempo del proyecto aquí tratado es mucho más breve que el del programa de seguimiento, lo que supone otro punto flaco a la hora de obtener comparaciones fehacientes. Así, se impone la necesidad de implementar metodologías estandarizadas, que permitan datos más colaborativos para una mejor evaluación y gestión ambiental del Parque Natural.

Para terminar, se proponen varias mejoras al diseño del muestreo de cara a futuros estudios de tal manera que se obtengan datos más representativos:

- 1) Ampliar el periodo de muestreo a un año (como mínimo) para abarcar, por lo menos, las cuatro estaciones.
- 2) Tomar muestras en distintos puntos del cauce de los dos ríos, para detectar posibles puntos conflictivos en su recorrido. Además, sería conveniente extraer muestras de diferentes ullals naturales, así como de diferentes canales de drenaje, a parte del Barranquet, para evaluar si las características se mantienen.
- 3) Sería conveniente integrar la información hidroquímica, con la geomorfología, los ciclos biogeoquímicos y la hidrología, para obtener una evaluación completa del estado del Marjal de Pego-Oliva.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Agroambient.gva.es. (2015). *Programa de seguiment de zones humides - Generalitat Valenciana*. [URL]: <http://www.agroambient.gva.es/va/web/espacios-protegidos/programa-de-seguimiento-de-zonas-humedas> [Consulta: 15 feb. 2019]
- Aminot A., Chaussepied M. 1983. Manuel des analyses chimiques en milieu marin. *Centre National pour l'Exploitation des Oceans*. Brest: 395.
- Anandón R., Duarte C.M. & Celso Fariña A. 2005. Impactos sobre los ecosistemas marinos y el sector pesquero. *Impactos del cambio climático en España 4*: 148-182.
- APHA, AWWA, WEF, American Public Health, American Water Works Association, Water Environment Federation. 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater 22nd ed. *American Public Health Association*: 1360
- Ballesteros Navarro B.J., Domínguez Sánchez J.A., Díaz-Losada E. & García Menéndez O. 2009. Zonas húmedas mediterráneas y acuíferos asociados. Condicionantes hidrogeológicos del Marjal de Pego-Oliva (Alicante-Valencia). *Boletín Geológico y Minero*, 120 (3): 459-478
- Ballesteros Navarro B.J., Rodríguez Hernández L., Fernández Mejuto M. & Hernández Bravo J.A. 2013. Modelo de densidad variable en régimen transitorio del acuífero Pego-Oliva (Memoria y anejos). *Gestión sostenible de acuíferos de la Marina Alta mediante modelos numéricos de densidad variable en régimen transitorio. Funcionamiento hidrodinámico del acuífero kárstico de la depresión de Benissa y del Detrítico del marjal de Pego-Oliva (GESAMODV)*. IGME.
- Ballesteros Navarro B.J. & Rodríguez Hernández L. 2010. Modelo hidrogeológico del acuífero Pego-Oliva (Fase I, régimen estacionario).
- Cantoral Uiza E.A. & Aboal Sanjurjo M. 2001. El Marjal de Pego-Oliva: evolución temporal de la flora de macroalgas. *Limnetica* 20(1): 159-171

- Datosclima.es. (2013). *Base de datos Meteorológica – Agencia Española de Meteorología (AEMET)*. [URL]: <https://datosclima.es/Aemethistorico/Estaciones.php> [Acceso: 9 de feb. 2019]
- Dortch Q. & Whitedge T.E. 1992. Does nitrogen or silicon limit phytoplankton production in the Mississippi River plume and nearby regions? *Continental Shelf Research* 12: 1296-1309
- Epsar.gva.es. (2019). *Entitat de Sanejament d'Aigües (EPSAR) – Generalitat Valenciana* [URL]: <http://www.epsar.gva.es/instalaciones/edar.aspx?id=273> [Consulta: 28 dic. 2018]
- Escobedo Urias D.C. 2010. Diagnóstico y descripción del proceso de eutrofización en lagunas costeras del norte de Sinaloa. *Tesis Final de Maestría*. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas de México.
- Falco S., Niencheski L.F., Rodilla M., Romero J., González del Río J., Sierra J.P. & Möso C. 2010. Nutrient flux and budget in the Ebro estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 87: 92-102
- Flores Verdugo F.J., Agraz Hernández C. & Benitez Prado D. 2007. Ecosistemas acuáticos costeros: importancia, retos y prioridades para su conservación. En Sánchez O., Herzig M., Peters E., Márquez R., & Zambrano L. *Perspectivas sobre conservación de ecosistemas acuáticos en México*: 147-166
- Formulario de Datos NATURA 2000. 2009. *Boletín Oficial del Estado*. Consejería de Medio Ambiente.
- Fornés J. M^a., De la Hera A., Ballesteros B. & Aragón R. 2008. Conflictos entre el desarrollo de las aguas subterráneas y la conservación de los humedales del litoral mediterráneo español. *Boletín Geológico y Minero* 119 (2): 231-246
- Gadea I. 2009. Variación espacial del fitoplancton en la zona costera de Gandía y su relación con la entrada de nutrientes. *Trabajo de fin de Máster*. Universidad Politécnica de Valencia.
- González Bernáldez F. 1992. Ecological aspects of wetland/groundwater relationships in Spain. *Limnetica* 8: 11-26

- Howarth Robert W., Marino Roxanne, & Cole Jonathan J. 1988. Nitrogen fixation in freshwater, estuarine, and marine ecosystems. 1. Biogeochemical controls. *Limnology and Oceanography*: 33
- Humborg C., Ittekkot V., Cociasu A. & von Bodungen B. 1997. Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. *Nature* 386: 385–388
- Justic D., Rabalais N.N., Turner R.E. & Dortch Q. 1995. Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: Stoichiometric nutrient balance and its consequences. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 40: 339-356
- Mague T.H., 1977. Ecological aspects of dinitrogen fixation by blue-green algae. *A Treatise on Dinitrogen Fixation*: 85-140
- Marco Molina J.A. 2005. Los humedales costeros del sur de Alicante: perspectiva evolutiva. *Jornadas del Bicentenario de Torre Vieja (1803-2003)*: 33-54
- Onandia Bieco G. 2015. Ciclo del carbono y modelización biogeoquímica de un lago somero hipertrófico: la Albufera de Valencia. *Tesis Doctoral*. Universidad de Valencia.
- Redfield A.C., Ketchum B.H., Richards F.A. 1963. The influence of the organisms on the composition of seawater. *The Sea, Vol 2*: 26-7
- Sospedra J., Niencheski L.F., Falco S., Andrade C.F., Attisano K.K. & Rodilla M. 2018. Identifying the main sources of silicate in coastal waters of the Southern Gulf of Valencia (Western Mediterranean Sea). *Oceanología* 60: 52-64
- Sundareshwar P.V., Morris J.T., Koepfler E.K. & Fornwalt B. 2003. Phosphorus limitation of ecosystem processes. *Science* 299: 563-565
- Tarradas J., Prat N., Escarré A., Margalef R. 1989. Sistemes naturals. *Historia natural dels Països Catalans*: 463-464

Vázquez-Roig P., Andreu V., Blasco C., Morillas F. & Picó Y. 2012. Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego–Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). *Science of the Total Environment* 440: 24-32

Vázquez-Roig P., Andreu V., Blasco C., Morillas F. & Picó Y. 2012b. Spatial distribution of illicit drugs in surface waters of the natural park of Pego-Oliva Marsh (Valencia, Spain). *Environ. Sci. Poll. Res.* 19: 971-982

Vicente D. 2011. Estudio de las descargas de agua subterránea submarina en las costas del sector sur del Golfo de Valencia. *Trabajo final de carrera*. Universidad Politécnica de Valencia.

Viñals M.J. 2001. Visión general de los conflictos existentes en los humedales mediterráneos. *Aguas subterráneas y medio ambiente*. Serie C, Nº1: 73-97