

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA

ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR DE GANDIA

Grado en Ciencias Ambientales



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



ESCUELA POLITECNICA
SUPERIOR DE GANDIA

“VARIACIONES DEL HÁBITAT ACUÁTICO, NITRATOS Y PLAGUICIDAS EN EL TRAMO BAJO DEL RÍO SERPIS”

TRABAJO FINAL DE GRADO

Autor:

MIGUEL PARRA LÓPEZ

Tutor:

DR. FRANCISCO MARTÍNEZ CAPEL

Co-tutor:

DR. DANIELE TONINA

GANDIA, 2020

RESUMEN

Este estudio pretende conocer como varían los distintos tipos de hábitats en un tramo del río Serpis con los cambios de época y caudal. Y puesto que la calidad química es también esencial para la vida acuática, se quiere conocer en que época del primer semestre (año 2020) se encuentran más nitratos en el agua, así como sus concentraciones máximas. Además, se estimará la concentración de plaguicidas, dado que es otro factor de contaminación esencial en zonas agrícolas, para estimar sus posibles efectos sobre las poblaciones de peces del río Serpis. Partimos de la hipótesis inicial de que dichos contaminantes, nitratos y plaguicidas, procederían de los cultivos de cítricos que bordean los márgenes del río Serpis, llegando al río por infiltración en el suelo o directamente al agua cuando se pulverizan.

Palabras clave: río Serpis, hábitats, nitratos, plaguicidas, cultivos de cítricos.

ABSTRACT

This study aims to understand the different types of habitats in a stretch of the Serpis River as variation with time and flow changes. And since chemical quality is also essential for aquatic life, we want to know at what time of the first semester (year 2020) are more nitrates in the water, as well as their maximum concentrations. In addition, the concentration of pesticides will be estimated, since it is another essential contamination factor in agricultural areas, to estimate its possible effects on the fish populations of the Serpis River. We start from the initial hypothesis that these pollutants, nitrates and pesticides, would come from the citrus crops that border the banks of the Serpis River, reaching the river by infiltration into the soil or directly into the water when they are sprayed.

Keywords: Serpis River, habitats, nitrates, pesticides, citrus crops.

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a mis padres y amigos que me han apoyado y ayudado durante los cuatro años de carrera, haciendo más fácil este camino.

Agradecer a los profesores Francisco Martínez Capel y Daniele Tonina por toda la ayuda que me ofrecieron durante la realización de este trabajo y su siempre entera disponibilidad a la hora de orientarme y resolver cualquier tipo de duda. Y no menos importante, agradecer a todos los profesores que durante estos cuatro años nos han acompañado a mí y a todos mis compañeros.

También quiero agradecer a Blanca Feliu, Carlos Puig y a Jhoselyn Aramburú Paucar por toda la ayuda aportada tanto en las tomas de muestras en el campo y las mediciones en laboratorio. También recordar la inestimable ayuda aportada por Mohammad Sohrabi (University of California, Merced, EE.UU.) a la realización de este trabajo a pesar de la distancia, haciendo posible que aplicásemos el modelo de temperatura que desarrolló junto con Daniele Tonina y otros colaboradores.

A los voluntarios de la **Plataforma Ciudadana per a la Defensa del Riu Serpis**, y en concreto a José Ramón Granado, Vicente Sastre y Toni Castillo, que durante los meses de confinamiento se comprometieron con este trabajo y nos ayudaron de forma desinteresada en la toma de muestras de agua del río. Y también a Virginia Garófano-Gómez que ayudó con la revisión de los trabajos realizados desde el Centro de Desarrollo Rural CDR-La Safor.

Por ultimo agradecer a los **Excmos. Ayuntamientos de Gandía, Villalonga, Ador, Potries y Real de Gandía** por el apoyo mostrado y su ayuda económica, sin la cual no se podrían haber realizado la mayoría de los análisis presentados aquí.

El estudio ha sido parcialmente financiado por el proyecto ADAPTAMED (RTI2018-101483-B-I00) del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN) de España.

TABLA DE CONTENIDOS

1.INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	2
2.1 Nitratos	2
2.2 Pesticidas	3
2.2.1 Bioacumulación	3
2.2.2 Persistencia, degradación e inactivación en aguas y peces	5
2.2.3 Toxicología.....	7
2.2.3.1 Efectos de los pesticidas en la reproducción y primeros estados de desarrollo ..	7
2.2.3.2 Inducción de cambios morfo-anatómicos.....	8
2.2.3.3 Inducción de cambios en el comportamiento.....	9
2.2.3.4 Inducción de cambios fisiológicos.....	9
3. OBJETIVOS	10
4. MATERIALES Y MÉTODOS	10
4.1 Descripción del área de estudio	10
4.1.1. Vegetación del Serpis	12
4.1.2. Ictiofauna del Serpis.....	12
4.1.3 Hidrología y gestión de los caudales	13
4.2 Calidad físico-química del agua	15
4.2.1 Medición de variables físico-químicas in situ.....	15
4.2.2 Toma de muestras y análisis de nitratos.....	16
4.2.3 Toma de muestras y análisis de pesticidas y mercurio	17
4.2.3.1 Pesticidas en agua	17
4.2.3.2 Pesticidas y mercurio en peces	18
4.2.4 Temperatura del agua	19
4.3 Análisis de datos físico- químicos	21
4.3.1 Tendencia espacial y temporal de los nitratos en aguas	21
4.3.2 Modelación de la temperatura del agua.....	22
4.4 Evaluación de los mesohábitats y microhábitats en un tramo piloto	23
4.4.1 Clasificación de los mesohábitats	24
4.4.2 Clasificación de los microhábitats	25
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	25
5.1 Variables físico- químicas in situ	25
5.2 Tendencia espacial de los nitratos en agua	26
5.3 Tendencia temporal de los nitratos en agua	30

5.4 Tendencia espacial y temporal de los pesticidas en agua.....	32
5.5 Tendencia temporal de los pesticidas y mercurio en peces	34
5.6 Modelación de la temperatura del agua	36
5.7 Variación de los hábitats	38
6. CONCLUSIONES	44
7.BIBLIOGRAFÍA	46

1.INTRODUCCIÓN

Son muchas las presiones y conflictos que rodean a nuestros ecosistemas fluviales, ya que el agua es un recurso muy valioso para el ser humano. Durante la realización de ciertos estudios en el río Serpis, en los meses de verano de 2018 y 2019, con mi tutor del TFG, pudimos observar una cierta recurrencia de ejemplares de peces muertos, así como la escasez de alevines en un tramo perteneciente al municipio de Villalonga. Estos hechos nos dieron pie a pensar que el problema podría venir del uso de diferentes plaguicidas en el cultivo de cítricos de la zona. La dominancia de dichos cultivos junto al cauce en la comarca nos llevó a establecer como zona de estudio del presente TFG el tramo del río Serpis desde dicho municipio hasta la EDAR Gandia-La Safor (donde las características del agua y sus problemas ambientales cambian por completo).

Por lo tanto, puesto que la calidad química es esencial para la vida acuática, este estudio se planteó para conocer como varían las concentraciones de pesticidas con los cambios de época y caudal. El objetivo era conocer no solo el estado del agua, sino también estimar sus posibles efectos sobre las poblaciones de peces del río Serpis. También se observó que en algunas épocas la proliferación de algas era muy importante, llegando a cubrir buena parte del cauce. Debido a la abundancia de nitratos en los acuíferos y a la alta capacidad de lixiviación del nitrógeno aportado en fertilizantes, también se planteó la importancia de medir la concentración de nitratos durante el mismo periodo, así como la temperatura, otro factor relevante para el desarrollo algal. Y puesto que el hábitat físico es igualmente importante para la vida piscícola, se planteó el complementar los datos físico-químicos con un análisis de los hábitats del río. Por un lado, los vuelos fotogramétricos para reconocer los hábitats comenzaron en julio de 2019. Sin embargo, el proceso para obtener financiación no permitió comenzar los estudios de pesticidas y nitratos hasta el año 2020. Así pues, el objetivo en cuanto a la calidad del agua, incluida la temperatura, se tuvo que limitar al primer semestre del año 2020.

Puesto que la realización de este trabajo se ha desarrollado en el curso 2019-2020, durante el cual se decretó el estado de confinamiento debido a la pandemia de COVID-19, durante más de un mes este estudio tuvo que ser adaptado a las capacidades del alumno y tutor para la toma de datos, así como a la disponibilidad del laboratorio en el Campus de Gandía para el posterior análisis de las muestras obtenidas en el río. La toma de muestras se vio apoyada en buena manera por la ayuda de personal voluntario de la **Plataforma Ciudadana per a la Defensa del Riu Serpis** (<https://plataformaserpis.wordpress.com/>), ya que varias personas que tenían permiso para salir recogieron muestras de aguas para su análisis.

Para introducir brevemente el trabajo de campo realizado, se analizó el hábitat desde el punto de vista físico-químico, tomando medidas y muestras en varios puntos del tramo entre Villalonga y Gandía. Se realizaron diversas visitas para medir las variables básicas in situ: temperatura, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, turbidez y pH. También se tomaron muestras para estudiar la presencia de nitratos y pesticidas en las aguas de este río, así como pesticidas en peces. Para analizar el hábitat físico, se escogió concretamente un tramo del río en el término municipal de Villalonga; para varios meses se clasificaron los hábitats acuáticos sobre ortofotos obtenidas a partir de vuelos con dron.

Se partió de la hipótesis inicial de que dichos contaminantes, nitratos y plaguicidas, procedían de los cultivos de cítricos que bordean los márgenes del río Serpis, llegando al río por infiltración en el suelo o directamente al agua cuando son pulverizados o atomizados.

2. ANTECEDENTES

2.1 Nitratos

Los nitratos, cuya fórmula química es NO_3^- , son la forma estable de las estructuras oxidadas de nitrógeno las cuales se encuentran en la naturaleza como compuestos iónicos presentes durante el ciclo del nitrógeno. Los nitratos aparecen junto a los nitritos tras la oxidación del amonio (NH_4^+), producida cuando el contenido de nitrógeno orgánico presente en los fertilizantes, suelos o vertidos residuales es descompuesto.

Tiene diversos usos en la industria, desde conservante en conjunto con el nitrito hasta agente oxidante en explosivos o sal potásica purificada empleada en la fabricación de cristal. Aunque su uso principal está ligado a la industria de los fertilizantes, por este motivo, aunque lo normal es obtener unas concentraciones bajas de nitratos en el agua, es posible obtener altos niveles como consecuencia de las prácticas agrícolas; aunque también estos pueden ser derivados de residuos tanto ganaderos como urbanos.

La principal preocupación de la presencia de estos compuestos tanto en el agua como en los alimentos es la posible formación endógena de N-nitroso compuestos o compuestos nitro derivados, los cuales están clasificados como compuestos altamente peligrosos para la salud debido a su alto riesgo de ser agentes mutágenos, teratógenos y probablemente carcinógenos (Antón et al., 2001).

Pero en el caso concreto de las aguas continentales, como se comentó anteriormente, la principal fuente de nitratos hacia las aguas tanto superficiales como subterráneas procede de su uso en el sector agrícola, debido a la práctica de la fertilización. Estos compuestos pueden producir graves problemas de contaminación difusa al alcanzar elevadas concentraciones que afecten tanto a la salud humana como a las distintas especies que habitan ríos o lagos, dañando de esta manera la calidad ambiental de dichos recursos hídricos tan poblados de vida.

La contaminación por nitratos se suele producir por infiltración, escorrentía o lixiviación procedente, por ejemplo, del uso de abonos nitrogenados, desde la superficie territorial tratada con fertilizantes hasta las zonas consideradas vulnerables por su proximidad. Según la Directiva Europea 91/676/CEE, encargada de regular la contaminación por nitratos, fija en 50 mg/l de nitrato el límite en el cual se considerará que el agua presenta problemas de contaminación por presentar dicho compuesto (Arauzo et al., 2006).

En cuanto a la degradación en el medio natural, se estima que los nitratos pueden mantenerse en aguas subterráneas durante un periodo de entre 1 a 150 años. Los casos de mayor tiempo de residencia suelen darse en las aguas subterráneas, como resultado de la baja velocidad a la que pueden circular este tipo de aguas o bien de las largas rutas que estas recorren y donde pueden conservar aún más estos contaminantes, los cuales finalmente pueden aflorar desde el acuífero a las aguas superficiales (sistemas de flujo subterráneo regionales). Por otro lado, los tiempos de residencia en las aguas más cortos son debidos a aquellas zonas donde la velocidad del flujo del agua subterránea es más elevada o por la cercanía a áreas próximas a masas de agua en movimiento como ríos (en los llamados sistemas de flujo subterráneo locales).

La degradación del nitrato en aguas subterráneas, además, es influida por el tipo de sedimentos de los cuales estas formaciones se encuentren compuestas. Los acuíferos formados principalmente por rocas consolidadas como esquistos o calizas muestran condiciones poco favorables para la degradación del nitrato en las aguas, sin embargo, los acuíferos conformados por arenas de crioconcreción y depósitos de morrena presentaban una mayor tasa de degradación del nitrato

(Wendland et al., 2007). El efecto de los nitratos sobre la fauna piscícola es muy variado, ya que depende de la especie y el tamaño del pez o composición iónica del agua en la que se encuentren. Las afecciones más comunes que las distintas especies pueden llegar a padecer varían desde limitar el crecimiento del espécimen y afectar de forma adversa a sus parámetros de reproducción hasta producir la muerte del animal con concentraciones muy elevadas (Poleo et al., 2011).

Otros estudios realizados en peces, como la carpa común (*Cyprinus carpio*), muestran como tras una exposición a 12 ppm de nitrato, éste provocó cambios drásticos conductuales en la especie, como por ejemplo movimientos abruptos reflejados en choques y saltos contra las paredes del acuario en un intento por tratar de huir del tóxico, así como una reducción en su velocidad de natación. En cuanto a los cambios físicos, los ejemplares de estos ensayos comenzaron a presentar durante las primeras horas de contacto con los compuestos de nitrato la pérdida de escamas sobre la región de la cabeza, así como la secreción de una excesiva mucosidad con la intención de reducir el contacto con el tóxico y reducir el daño producido sobre la piel. Además, después de un posterior estudio sobre el riñón de estos ejemplares, se observó que presentaba ciertos cambios degenerativos progresivos en su histología; éstos cambios fueron mucho mayores en el grupo sometido a una exposición aguda del contaminante que en otros expuestos de forma crónica, ya que parece que este pez es capaz de soportar condiciones de exposición de nitrato sub letales.

Finalmente, este estudio analizó la Dosis Letal 50 (dosis con la que el 50% de una población no es capaz de sobrevivir a un determinado tóxico). Para este caso, se estudió la DL₅₀ para un total de 48 h y para 96 h de exposición a los nitratos. Como indica la tabla siguiente, para la muestra de 48 h la DL₅₀ fue de 995 ppm y para la muestra de 96 h de 865 ppm (Iqbal et al., 2004).

Tabla 1. DL₅₀ y mortalidad de la especie Cyprinus carpio tras una exposición a diferentes concentraciones de nitratos durante 48 y 96 horas (Iqbal et al., 2004).

Concentración (ppm)	48-h (Nº Peces muertos / Nº Peces expuestos) (% mortalidad)	96-h (Nº Peces muertos / Nº Peces expuestos) (% mortalidad)
750	0/8 (0%)	2/8 (25%)
800	0/8 (0%)	2/6 (33.3%)
900	2/8 (25%)	6/8 (75%)
1000	2/6 (33.3%)	6/6 (100%)
1100	6/8 (75%)	6/6 (100%)
LC50	995 ppm	865 ppm

2.2 Pesticidas

2.2.1 Bioacumulación

Se entiende por bioacumulación el efecto producido cuando un compuesto tóxico es absorbido por el órgano de un ser vivo a una velocidad mayor de la que este es capaz de eliminarlo, produciéndose de esta forma una acumulación de dicho compuesto en el interior del ser vivo. En ocasiones también puede producirse cuando el compuesto tóxico presenta una mayor afinidad por algún órgano en concreto. En el caso de las especies piscícolas esto queda reflejado en el hecho de que las branquias, el tracto digestivo o la piel se convierten en lugares potenciales de acumulación de compuestos tóxicos por las propiedades fisiológicas y anatómicas que facilitan una absorción más eficiente. Para estas especies se determinó que los factores más influyentes para la captación de contaminantes son: el flujo sanguíneo, la permeabilidad de las membranas, el volumen de ventilación y la elevada cantidad de lípidos.

La clasificación de los pesticidas es muy variable, esta puede hacerse según la plaga contra la que actúan como: Insecticidas, fungicidas, herbicidas, etc. O clasificarlos según su estructura química en función de la familia química a la que pertenecen, por ejemplo: Carbamatos, Organoclorados, Organofosforados, etc. En la cuenca hidrográfica del Júcar se estima que la vía de entrada más importante de los plaguicidas hasta las aguas, tanto superficiales como subterráneas, es el vertido de aguas industriales procedentes del lavado de las hortalizas y de las frutas en la industria agroalimentaria. También es importante el caudal que entra en las redes de saneamiento municipales procedentes de los campos de cultivo. Otro origen los constituye la deposición atmosférica de estos compuestos contaminantes.

Los plaguicidas se pueden clasificar según su origen en dos clases. El primero es un origen puntual, como las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDARs), y cuya entrada en el medio se produce en los periodos de procesamiento y de recolección de la fruta en la industria agroalimentaria, durante la primavera y otoño, coincidiendo así, con los valores más elevados registrados por este origen puntual. El segundo origen es el difuso, debido a su aplicación en los cultivos agrícolas y su posterior llegada a las distintas masas de agua por infiltración, lixiviación o por escorrentía. Este origen está ligado al periodo entre abril y septiembre, por ser la época fundamental de aplicación de pesticidas en los cultivos.

Otro punto a tener en cuenta es la estacionalidad de los distintos tipos de pesticidas, ya que, según los análisis y las modelizaciones realizadas, estos patrones son clave a la hora de determinar la presencia y el origen de estos compuestos. Según el tipo de pesticida usado para cada plaga se observa una estacionalidad diferente. Por ejemplo, durante la campaña de la cosecha prevalecerán el uso de insecticidas, pero una vez acabada se encontrará una presencia mayor de fungicidas para tratar de conservar en las mejores condiciones los productos hortofrutícolas en los almacenes.

En cuanto a los pesticidas más comunes presentes en aguas y peces, en la cuenca hidrográfica del Júcar, encontramos los siguientes:

- Clorpirifós. Es un insecticida organofosforado de los más usados en el territorio español (entra dentro del 90% de los insecticidas más usados). El aumento de incumplimientos en el uso de este pesticida acabó en la prohibición de su utilización en varios cultivos a excepción de los cítricos, por este motivo es posible encontrarlo en las masas de agua y en peces presentes en el territorio de la cuenca hidrográfica del Júcar debido a la gran presencia de estos cultivos. Ahora bien, este compuesto no se mezcla bien con el agua dando lugar a su posible volatilización al descomponerse por bacterias, la incidencia de la luz solar u otros procesos químicos (Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2019).
- Endosulfán. Es un insecticida organoclorado de uso muy restringido en la actualidad y cuya aplicación se limita al rocío de las cosechas por el suelo o el aire. Por este motivo este compuesto es capaz de ser transportado mediante la acción del viento a largas distancias hasta llegar a sustratos donde se adhiera a las partículas del suelo, lo que provocaría limitación de su infiltración hasta las aguas subterráneas. Por otro lado, cuando es transportado hasta masas de agua superficiales este se transforma en una sustancia menos tóxica, aunque presentará un elevado riesgo para las especies piscícolas que vivan en aguas contaminadas por este compuesto debido a su capacidad de bioconcentrarse.
- Cipermetrina. Es un insecticida piretroide considerado dentro de la categoría toxicológica II usado principalmente para el control de diversos insectos que dañan los cultivos agrícolas. Este compuesto está clasificado por la United States Environmental Protection Agency (USEPA) como un plaguicida de uso restringido que afecta sobre todo a especies de artrópodos acuáticos y peces debido a que posee una alta tasa de absorción a través de las branquias. En

un estudio realizado mediante diversos ejemplares de *Oreochromis sp.* en diferentes estados de su ciclo biológico y bajo la influencia de este compuesto se estimó que su DL₅₀ es de 6.0 µg/l. Por otro lado, tras la exposición a este compuesto se comprobó que sobre los ejemplares actuó una acción genotóxica responsables de producir daños en el ADN, así como alteraciones cromosómicas (Henao et al., 2005).

- Glifosato. Es un herbicida cuya comercialización a aumentando considerablemente en los últimos años en España, hasta alcanzar cifras cercanas al 60% de uso de este compuesto en cuanto a herbicidas se refiere. Es usado para marcar estacionalidades distintas a los ejemplos anteriores debido a su uso en periodos diferentes. Este pesticida presenta unos bajos factores de bioconcentración debido a que su biodisponibilidad en los diferentes ambientes acuáticos y su capacidad de acumularse se verán limitadas en gran medida debido a su escasa vida media de 2.5 días. Además, debido a su baja movilidad se estima que este compuesto tóxico se encuentre en gran medida adsorbido a los sedimentos del terreno. En el estudio realizado con ejemplares de la especie *Odontesthes bonariensis* y *Cnesterodon decemmaculatus* se estimó que la toxicidad letal aguda del glifosato era muy baja en relación a otros pesticidas que se han comentado en este trabajo, teniendo este compuesto entre mil a un millón de veces menor toxicidad que los otros (Carriquiriborde et al., 2010).

Tabla 2. DL₅₀ de las especies *Odontesthes bonariensis* y *Cnesterodon decemmaculatus* a exposiciones de glifosato, clorpirifós, endosulfan y cipermetrina (Carriquiriborde et al., 2010), en µg L⁻¹. SD = sin datos.

Pesticida	<i>C. decemmaculatus</i>		<i>O. bonariensis</i>	
	LC50 24h	LC50 24h	LC50 24h	LC50 24h
Glifosato	> 225000.00	> 225000.00	> 150000.00	163000.00
Clorpirifós	300.00	75.00	SD	SD
Endosulfan	1.70	0.65	1,50	0.30
Cipermetrina	2.50	0.40	1.20	0.24

- Terbutilazina. Este herbicida agrícola del grupo de la triazina se usa frecuentemente, estando dentro del 80% de los herbicidas más usados en la cuenca hidrográfica del Júcar. Según un estudio sobre la afección de este compuesto tóxico sobre ejemplares juveniles de la especie *Danio rerio* tras una exposición durante 28 días y con diferentes concentraciones sub letales de 0.55 a 1000 µ/l concluyó que la exposición no afectó de manera significativa a la mortalidad, crecimiento o pautas conductuales de los sujetos experimentales. Por otro lado, sí que se obtuvieron cambios histopatológicos en el hígado de los sujetos expuestos a las concentraciones más altas de este compuesto, aunque no se encontraron más cambios en órganos o tejidos. Sin embargo, hay evidencias por parte de otros estudios que corroboran que unas exposiciones más prolongadas a estos compuestos tóxicos pueden producir alteraciones en branquias, hígado o riñones (Plhalova et al., 2012).

2.2.2 Persistencia, degradación e inactivación en aguas y peces

La persistencia de estos compuestos químicos en un medio se describe mediante el término de vida media, definido como el tiempo que ha de pasar para que se descomponga la mitad de la cantidad original de dicho producto químico. Según el tiempo que puedan permanecer los pesticidas en el medio se pueden clasificar en tres categorías según su vida media. Estas son: Pesticidas no persistentes (con un tiempo de vida media de 30 días), pesticidas con persistencia moderada (con

un tiempo de vida media de menos de 100 días), pesticidas persistentes en el medio (con un tiempo de vida medio de más de 100 días).

La persistencia de los pesticidas organoclorados en la fauna piscícola se debe a la facilidad de estos compuestos a introducirse dentro de las capas lipídicas de los peces, introduciéndose de esta forma en la cadena trófica, lo que conlleva a su bioacumulación en el medio. Según un estudio realizado en el lago Tanganica donde se pescaron diferentes especies autóctonas para su posterior medición de la concentración de pesticidas que presentaban, se concluyó que la bioacumulación de estos compuestos depende de parámetros como sexo, edad y el nivel que ocupa la especie en la cadena trófica (Manirakiza et al., 2002).

Generalmente la degradación de estos compuestos en los ambientes acuáticos se produce por: degradación microbiana, foto degradación y la degradación química. El conjunto de estos tres procesos a la vez o de uno solo producen la degradación de los pesticidas. La tasa con la que estos compuestos se degradan en el ambiente depende de las condiciones ambientales del medio, como por ejemplo el pH, la actividad microbiana o la temperatura; aunque también depende de la propia composición química de los distintos tipos de pesticidas siendo los más resistentes los grupos organoclorados y entre los menos resistentes a la degradación los organofosforados.

La degradación microbiana se refiere a la descomposición de los pesticidas mediante la acción de microorganismos, hongos o bacterias ya que estos son capaces de alimentarse de ellos o catalizarlos en conjunto a otras sustancias del medio. La tasa de degradación de los microorganismos depende generalmente de la humedad, la aireación, la temperatura y el pH. Estos dos últimos factores son los más importantes en cuanto a la tasa de degradación ya que la actividad microbiana aumenta con un pH neutro y la velocidad de las reacciones que catalizan estos microorganismos mediante enzimas tiende a duplicarse en cuanto aumento la temperatura del medio.

La degradación química se produce cuando un pesticida entra en contacto con el agua, diferentes productos químicos o con el oxígeno. Cuanto más ácido es el medio, más se favorece su degradación, aunque este factor impida la actividad microbiana. Según un estudio realizado comparando la concentración de distintos pesticidas organoclorado introducidos en dos medios acuáticos distintos, uno natural y otro experimental con agua destilada, se llegó a la conclusión que la degradación química tiene un papel principal respecto a la degradación microbiana, por ejemplo, en las variaciones de pH en el agua de ensayo que llegaron a mostrar como un incremento de pH de 7 a 9 pudo disminuir la vida media de los pesticidas hasta 10 veces (Ferrando et al., 1992).

La fotodegradación se refiere a la descomposición de un plaguicida mediante la acción de la luz del sol, y más concretamente de la luz ultravioleta siendo este tipo de radiación el que cuenta con una mayor tasa de fotodegradación. Este tipo de degradación y la tasa a la que se produce queda condicionada a la duración a la que es expuesto a la luz solar, las propiedades de los pesticidas y el tipo de espectro de luz solar y su intensidad (Kerle et al., 1994). Una vez producida la degradación del plaguicida se formará un nuevo compuesto químico, el cual si resulta menos tóxico que la sustancia original hablaremos sobre que se ha producida una inactivación del plaguicida.

En un estudio para demostrar la inactivación de organofosforados en aguas contaminadas, probaron la efectividad de distintos grupos de pesticidas organofosforados al introducirlos en un medio con agua destilada y otro medio con agua contaminada de manera artificial. Se observó que en el primer medio no alteraron su capacidad insecticida después de 10 días, pero en los organofosforados introducidos en agua destilada artificial si se notó una pérdida casi total de su efectividad a los pocos días. Se concluyó que algunas de las bacterias presentes en el agua contaminada podían inactivar estos insecticidas, como el *Bacillus subtilis* que se determinó como un potente inactivador debido a

que esta es capaz de reducir el radical nitro de los insecticidas a un radical amino (Yasuno et al., 1965).

2.2.3 Toxicología

2.2.3.1 Efectos de los pesticidas en la reproducción y primeros estados de desarrollo

Éstos efectos se han resumido aquí de modo sintético, por la limitación de espacio del trabajo.

- Clorpirifós. Es uno de los insecticidas organofosforados más usados en España y en el mundo a pesar de su elevada toxicidad tanto para humanos como para la fauna. En cuanto a sus estudios sobre su afección al desarrollo, se ha estudiado como su exposición al Pez cebra (*Danio rerio*) durante sus primeras etapas de desarrollo, aún con dosis relativamente bajas, puede producir una disfunción neuroconductual persistente en los alevines de esta especie. Los resultados demostraron que estas crías mostraron efectos negativos en su natación hasta la edad adulta. Estudios recientes también afirman que una exposición embrionaria al clorpirifós por parte de esta especie provocaba problemas morfológicos y en la velocidad del nado cuando eran expuestos a dosis subcrónicas de este compuesto de 0 a 7 días después de la fertilización.

Otros estudios con este pesticida sobre el pez *Oreochromis niloticus* demuestran que éste interfiere en la producción de hormonas (en estrógeno y en testosterona), produciendo efectos adversos sobre el sistema reproductivo de esta especie (Deb et al., 2013).

- Endosulfán. Este pesticida organoclorado fue expuesto en concentraciones de $0.01 \mu\text{g l}^{-1}$ a $0.10 \mu\text{g l}^{-1}$ para la especie *Oryzias latipes* después de la fertilización de las hembras y tras la eclosión de los alevines. Los huevos fertilizados expuestos al pesticida tardaron más tiempo de lo normal en eclosionar, y se observó que los alevines nacidos presentaban una menor movilidad y presentaban un tamaño menor que la media de los alevines para esta especie. Estos individuos al madurar sexualmente también presentaron otros tipos de incidencias relacionadas con su capacidad reproductiva sobretodo relacionada con el tiempo de eclosión de los huevos producidos, así como con el tamaño de estos. Por otro lado, los individuos expuestos al Endosulfán una vez nacidos no presentaron ningún tipo de anomalía en sus estadios de reproducción. Por lo tanto, se observó como el hecho de realizar una exposición a corto plazo de una concentración de este pesticida organofosforado pudieron manifestarse a largo plazo sus efectos sobre la reproducción o sobre el crecimiento de estos especímenes (Gormley & Teather, 2003).
- Cipermetrina. Es un insecticida piretroide cuyos efectos negativos sobre la reproducción en diferentes especies piscícolas se basan en el fracaso del proceso productivo, dando lugar a abortos. Además, este insecticida provoca la alteración de las células espermatogénicas en especies como *Heteropneustes fossilis*. Aunque es en especies como *Labeo rohita* donde este piretroide incide negativamente en los alevines de esta especie provocando cambios morfológicos en el tamaño de la cola que pueden llegar a provocar defectos en el movimiento o una parálisis total de estos alevines. Por otro lado, en esta especie también se ha llegado a registrar casos de alteraciones en los alevines los cuales mostraban la ausencia de ojos tras la exposición a este insecticida (Ullah et al., 2018).

Estudios más concretos sobre este compuesto en la afección en especímenes del Salmón atlántico (*Salmo Salar L.*) han demostrado que su exposición puede llegar a interrumpir las funciones reproductivas de esta especie ya que la cipermetrina puede llegar a incapacitar la respuesta olfativa de los especímenes machos a la feromona prostaglandina encargada de producir un aumento en los niveles de esteroides sexuales en ellos. Esta limitación afecta

negativamente a la tasa de reproducción de los especímenes de esta especie. Por otro lado, después de una exposición de cipermetrina de $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ durante la etapa de fertilización dio resultado a una notable reducción en el número de huevos que acabarían siendo fertilizados (Moore & Waring, 2001).

- Glifosato. Este herbicida fue aplicado al agua con grupos de hembras de Jundiá (*Rhamdia quelen*) para estudiar su efecto en la reproducción de dicha especie. Introdujeron los peces en acuarios con concentraciones de glifosato de $3.6 \mu\text{g l}^{-1}$ para comparar los resultados con otro acuario de control que no estaba contaminado. Después de 40 días de exposición se pudo observar un aumento de los niveles de cortisol en las hembras expuestas al herbicida. También se observó pasados estos días una afección sobre el nivel normal de las hormonas de esta especie, lo que produjo que las hembras expuestas al glifosato obtuvieran un número elevado de alevines con problemas natatorios en comparación a las hembras del grupo de control. Finalmente, el estudio concluyó sobre la afección directa del glifosato sobre la capacidad reproductiva en la especie estudiada, siendo este perjudicial para el nivel de hormonas y la viabilidad del huevo (Soso et al., 2007).
- Terbutilazina. Un estudio sobre la afección de este herbicida sobre los alevines de la carpa común (*Cyprinus carpio L.*) después de una exposición de $3.5 \mu\text{g l}^{-1}$ se observó como a los 26 días de exposición los alevines expuestos a estas concentraciones mostraron una longitud y una masa considerablemente menor que los especímenes de control. Este menor crecimiento podría retrasar la maduración sexual de estos alevines, así como hacerlos considerablemente más susceptibles a contraer enfermedades, a la depredación o en sus relaciones con el ambiente que habitan ya que sus capacidades para competir por un hábitat óptimo u alimentarse se verían reducidas.

En las etapas de desarrollo embrionarias tempranas se encontraron claras diferencias entre los individuos del grupo de control y los individuos expuestos a este compuesto. Estos últimos mostraron un desarrollo claramente menor, mostrando así diferencias en la ontogenia temprana.

También se estudió sobre estos especímenes las posibles afecciones de la terbutilazina sobre el sistema de defensa de los antioxidantes. Los resultados concluyeron que se redujo de forma notable la eficacia de las enzimas antioxidantes más significativas debido al estrés oxidativo que se produjo en los especímenes.

En cuanto a los cambios histopatológicos no se encontraron daños en el hígado o en las branquias, pero si se llegaron a encontrar daños en el riñón de los sujetos expuestos a este herbicida. Se encontraron afecciones como la alteración y la vacuolización del sistema tubular y la desintegración de glomérulos. Se concluyó por lo tanto que la terbutilazina se puede catalogar como una sustancia nefrotóxica primaria (Velisek et al., 2014).

2.2.3.2 Inducción de cambios morfo-anatómicos

La exposición a clorpirifós puede producir cambios morfológicos en las branquias o en el hígado de las especies a las que afecta. Estos dos órganos funcionan muy bien como biomarcadores que indican la exposición de una especie a la toxicidad de los pesticidas ya que las branquias cuentan con una muy elevada tasa de absorción y el hígado es el órgano principal de desintoxicación debido a su participación en la biotransformación de compuestos y en la excreción de xenobióticos.

Tras la exposición a estos compuestos las branquias de los individuos mostraron descamación epitelial, necrosis, distintos grados de hipertrofia epitelial y edemas en las membranas basales. Por

otro lado, los hígados revelaron muestras de infiltración de grasa, núcleos pictónicos y vacuolización (Deb et al., 2013).

El efecto del pesticida Endosulfán sobre estos dos órganos también es notable. Un estudio sobre especímenes jóvenes de trucha arcoíris (*Onchorhynchus mykiss*) expuso a los peces a concentraciones de endosulfán de $1.3 \mu\text{g l}^{-1}$ hasta $29 \mu\text{g l}^{-1}$. Este estudio concluyó que este pesticida organoclorado en branquias era capaz de inducir hinchazón en las láminas epiteliales, producir edemas lamelares, generar separación de epitelios e incluso una fusión lamelar. En cuanto a los riñones de las especies se encontraron indicios de una necrosis focal grave en este órgano (Capkin et al., 2006).

Estudios relacionados con el efecto de la terbutilazina en especímenes de *Dicentrarchus labrax* después de ser expuestos a concentraciones de $3.55 \mu\text{g l}^{-1}$, $5.01 \mu\text{g l}^{-1}$ y $7.08 \mu\text{g l}^{-1}$ mostraron como a parte de las patologías anteriormente citadas para el hígado y las branquias de los peces este herbicida también afectó a los riñones y al intestino de esta especie. En los riñones se encontraron indicios de vacuolización citoplasmática, agrandamiento del retículo endoplasmático y la producción de cristólisis mitocondriaria. Además, se encontraron en la superficie del lumen tubular lo que parecían ampollas citoplasmáticas. En el intestino de los individuos expuestos a la terbutilazina se encontraron afecciones en la estructura intestinal normal, debido a la aparición de áreas focales de degeneración en los tejidos, así como la generación de vacuolizaciones citoplasmáticas en las células epiteliales intestinales (Dezfuli et al., 2006).

2.2.3.3 Inducción de cambios en el comportamiento

Algunos pesticidas organoclorados pueden causar diversos efectos en la función locomotora normal de los peces debido a la incidencia que estos tienen sobre su sistema nervioso. Estudios sobre la exposición de estos compuestos sobre individuos de la especie *Poecilia reticulata* han demostrado como estos comenzaron a mostrar un comportamiento más agresivo, un aumento del movimiento opercular, natación errática y un aumento en el trago de agua. Además, mostraron claros signos de estrés antes de producirse la muerte, con un claro episodio de hiperactividad antes del fallecimiento (Deb et al., 2013).

Otros estudios sobre cambios conductuales en especies después de ser expuestos a piretroides como la Cipermetrina relatan como este también puede afectar negativamente al movimiento natatorio normal de los peces, provocando movimientos erráticos, un estado de hiperexcitabilidad, pérdida de equilibrio y de la velocidad, natación erguida, repentina o hasta el fondo del agua (Ullah et al., 2018).

2.2.3.4 Inducción de cambios fisiológicos

Una exposición alta al clorpirifós ha demostrado que puede provocar en las especies piscícolas graves problemas, como, por ejemplo, parálisis, hiperactividad, espasmos musculares y en algunas ocasiones la muerte. Esto es debido a que el clorpirifós es un inhibidor de la Acetilcolinesterasa, una enzima cuya actividad principal en las especies piscícolas es mantener una función muscular adecuada y un desarrollo normal del sistema nervioso en los alevines. Por otro lado, una exposición baja a este organofosforado puede inducir deficiencias en el comportamiento y deficiencias fisiológicas de los individuos expuestos (Deb et al., 2013).

Por otro lado, también se encuentran estudios sobre la exposición de diferentes individuos de la especie *Oreochromis niloticus* al endosulfán. Tras una exposición de 4 semanas a diferentes grupos de control de esta especie piscícola se concluyó que este pesticida afecta negativamente a los parámetros normales sanguíneos de esa especie, reduciendo considerablemente el número de glóbulos rojos y de glóbulos blancos presentes. Además, afectó al funcionamiento del hígado de los

especímenes al incidir en las enzimas hepáticas y las proteínas plasmáticas. Por otro lado, también redujo la cantidad normal de distintos antioxidantes como la Catalasa o el Glutati6n, así como los valores 6ptimos de ARNm del Glutathion S-transferasa (Hussein et al., 2019).

3. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente trabajo es analizar las variaciones f6sico-qu6micas del r6o en t6rminos de nitratos y pesticidas, as6 como del h6bitat, durante un periodo semestral en el tramo bajo del r6o Serpis (desde la salida del Barranco del Infierno en el t6rmino municipal de Villalonga hasta la EDAR "Gand6a-La Safor").

Para ello se completaron las siguientes etapas u objetivos parciales:

- Determinaci6n in situ de las caracter6sticas f6sico-qu6micas del agua en diversas campa6as, mediante equipos port6tiles que aportan resultados inmediatos a bajo coste.
- Toma de muestras y determinaci6n de la concentraci6n de nitratos en varios puntos del tramo de estudio, mediante kits de an6lisis de laboratorio. Este m6todo permiti6 an6lisis en breve plazo de tiempo y adaptados a la financiaci6n disponible.
- Toma de muestras y determinaci6n de la presencia y concentraci6n de un grupo de plaguicidas (an6lisis en laboratorio externo). Debido a la crisis del COVID19, estos an6lisis se realizaron en dos fechas (de febrero y junio de 2020).
- Toma de muestras y determinaci6n de la presencia y concentraci6n de un grupo de plaguicidas en los tejidos de especies pisc6colas del tramo de estudio. Por la crisis del COVID19, se realizaron en dos fechas (de febrero y junio de 2020).
- Programaci6n, colocaci6n y descarga de datos de registradores autom6ticos de temperatura del agua, entre febrero y mayo de 2020.
- Realizaci6n de vuelos fotogram6tricos mediante dron, entre julio de 2019 y febrero de 2020, para observar la evoluci6n temporal de los distintos tipos de mesoh6bitats y microh6bitats que conforman un tramo del r6o Serpis en Villalonga.
- An6lisis en gabinete de los datos resultantes, para mostrar los cambios observados en el espacio y en el tiempo, desde la perspectiva f6sico-qu6mica y del h6bitat f6sico.

Es necesario explicar que este estudio se ha realizado en un contexto clim6tico especial, debido a la ocurrencia de varios estados de alarma climatol6gica, en los que ocurrieron DANAs (depresi6n atmosf6rica aislada en niveles altos) o "gotas fr6as" que afectaron especialmente al sur de Valencia. Entre ellos, el temporal Gloria en enero de 2020 provoc6 lluvias intensas y una crecida que alcanz6 los 240 m³/s (caudal medio diario) en el Azud de EnCarroz (valor estimado sumando el dato de aforo y 1 m³/s estimado en la compuerta de fondo). Seg6n datos de la Confederaci6n Hidrogr6fica del J6car (en adelante, CHJ), el caudal alcanz6 un pico horario de 325 m³/s. Por lo tanto, en este trabajo se analizan las condiciones del h6bitat antes y despu6s de esta crecida, que modific6 de un modo importante la morfolog6a fluvial.

4. MATERIALES Y M6TODOS

4.1 Descripci6n del 6rea de estudio

El 6rea de estudio se encuentra situada en la cuenca del r6o Serpis a su paso por la comarca de la Safor, provincia de Valencia. Esta zona pertenece a la Demarcaci6n Hidrogr6fica del J6car, donde este r6o abarca un total de 752.8 km² totales de superficie de cuenca y tiene un caudal medio de 2.5 m³/s. El r6o Serpis nace en las faldas de La Carrasqueta en Alcoy al unirse los barrancos de Polop y Troncall y desemboca en el t6rmino municipal de Gand6a, tras un recorrido aproximado de 74.5 Km. A su paso destaca el Embalse de Beniarr6s, que cuenta con una altura de 53 metros y una l6mina de agua de 2.6 km². Varios km bajo este embalse, el r6o pasa por el Barranco del Infierno, donde recibe

numerosas fuentes como son las de Serguera, Pagua, Botero y La Reprimala. En el mismo barranco entra en la comarca de La Safor, y a su salida comienza el llamado tramo bajo.

En cuanto a su régimen hidrológico, resulta muy variable por las características pluviométricas del clima mediterráneo. Por regla general, el río Serpis presenta un máximo de caudal en enero y un mínimo en agosto. Cabe destacar las fuertes avenidas que suceden en la estación otoñal debidos a los característicos episodios de lluvias torrenciales conocidas como gota fría. Estos episodios pueden llegar a ser tan fuertes que pueden modificar completamente de un mes a otro la morfología del río. Así ha ocurrido, por ejemplo, durante las fuertes crecidas acaecidas durante el temporal Gloria en enero de 2020. Los cambios morfológicos, en el hábitat, así como destrucción de cañas y sus rizomas durante dicha crecida ha sido destacable, habiéndose calculado un considerable aumento de la calidad del hábitat para especies piscícolas nativas en comparación del antes y el después (Aramburú-Paucar, 2020).

Concretamente este estudio se ha realizado en el tramo bajo del río Serpis, abarcando un total de 5 puntos a lo largo de este último tramo. Éstos se encuentran repartidos entre los municipios de Villalonga, Potries, Real de Gandía y Gandía. El tramo de estudio seleccionado comienza en la antigua Fábrica del Cèntim situada en la Vía Verde del Serpis; se seleccionó este punto como la referencia más alejada de los demás por tratarse de una zona menos antropizada y separada de las zonas de cultivo de los márgenes del río. A partir de este punto, se estudian los siguientes 20,53 km del Río hasta llegar al punto final del área de estudio, en la entrada al municipio de Gandía.

Tabla 3. Coordenadas de los puntos de muestreo y su situación dentro de los distintos municipios.

Punto	Coordenadas X/ Y	Descripción
Vi-5	38.881648,-0.254157	Punto de referencia en la fábrica del centim, Villalonga
Vi-4	38.887983,-0.221876	En el término municipal de Villalonga a 2,88 km del Azud de EnCarroz
Po-3	38.917773,-0.197976	Platja de Potries
Rg-2	38.945657, -0.193030	Desembocadura del barranco en el Real de Gandía
G-1	38.957448,-0.183028	Entrada al municipio de Gandía

A continuación, se muestran sobre el plano los distintos puntos de muestreo antes mencionados.

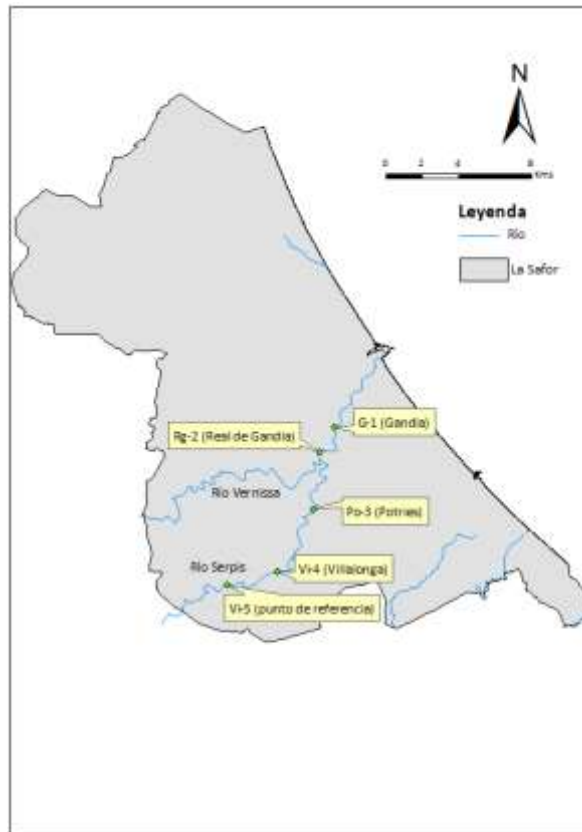


Ilustración 1. Plano a escala 1:150.000 donde aparecen marcados sobre el río Serpis, a su paso por la comarca de La Safor, los puntos de muestreo analizados en este trabajo.

4.1.1. Vegetación del Serpis

En cuanto a la vegetación de ribera de este tramo bajo, cabe destacar que en general predominan las formaciones cañaverales y juncales; especialmente los cañaverales de la especie invasora *Arundo donax*, que ha desplazado a la vegetación autóctona del río Serpis, además también se pueden encontrar formaciones de zarzales de *Rubus ulmifolius*. En la parte más alta del tramo de estudio, comprendida entre los puntos Vi-5 y Vi-4, si se encuentra vegetación arbolada a lo largo de los márgenes del río como pueden ser la constituida por saucedas mixtas de *Salix atrocinerea* y *Salix eleagnos* con, además, ciertos fragmentos de alamedas (Garófono-Gómez et al., 2009).

Durante gran parte del recorrido de la zona de estudio, el río Serpis se encuentra rodeado en sus márgenes por cultivos de cítricos, naranja en su mayoría. El río Serpis atraviesa o pasa por el margen de numerosos municipios de la comarca de la Safor como Villalonga, Potries, Ador, Beniflá, Beniarjó, Almoines, Real de Gandía y Gandía, siendo este último el núcleo más importante tanto industrial como poblacional en la zona de estudio. Durante el paso por estas poblaciones se puede encontrar en los márgenes del río, o muy cercanos a ellos, industrias del tipo química y hortofrutícola.

4.1.2. Ictiofauna del Serpis

La ictiofauna del Serpis está compuesta principalmente por especies del género *Luciobarbus*, *Squalius*, *Anguila* y *Cobitis*. En el río Serpis cabe destacar la presencia de una especie endémica de la demarcación hidrográfica del Júcar, el cachuelo valenciano (*Squalius valentinus*).

Es importante que este tramo del río Serpis cuenta con una especie migratoria muy importante como es la Anguila (*Anguilla anguilla*), en peligro crítico de extinción. Hay que mencionar que esta especie ha disminuido de forma muy notable en las últimas décadas a causa de la contaminación

del tramo final del Serpis, la degradación de sus hábitats y por la creación de presas que obstaculizan su paso para realizar su migración reproductiva al Mar de los Sargazos. Ha sido hace pocos años cuando los investigadores de varios países han podido seguir mediante localizadores electrónicos con GPS una parte de la ruta de su migración, en unos 700 individuos en toda Europa, pasando por las Islas Azores, y una parte de ellas se localizaron hasta el Mar de los Sargazos, como refleja la siguiente ilustración. Otras especies nativas son el barbo mediterráneo (*Luciobarbus guiraonis*) y la raboeta (*Cobitis calderoni*). Entre ellas el barbo es una de las especies más abundantes entre las nativas, junto al cachuelo valenciano.

Además, se encuentran diversas especies exóticas que se han introducido a lo largo de los años en los ríos, y que en algún caso resultan ser más competitivas que ciertas especies autóctonas que han acabado siendo desplazadas. En el tramo bajo del Serpis abundan la carpa (*Cyprinus carpio*), el carpín (*Carassius auratus*), la perca sol (*Lepomis gibbosus*), el alburno (*Alburnus alburnus*) y la perca americana (*Micropterus salmoides*).

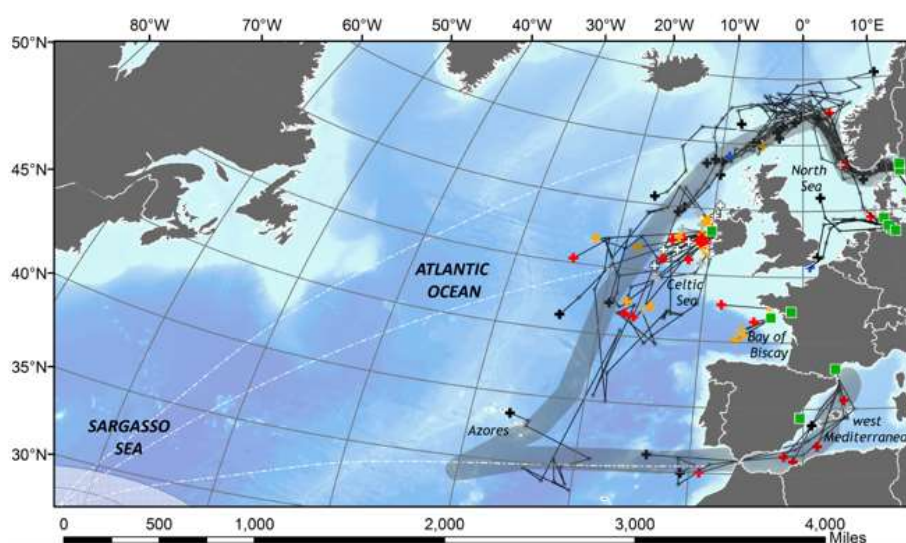


Ilustración 2. Ruta de migración reconstruida o posición final de 87 anguilas que migraron al Océano Atlántico. Las posiciones donde se liberaron son los cuadrados verdes, las cruces sus posiciones finales. Las líneas discontinuas blancas muestran las rutas de migración. Fuente: artículo científico de Righton et al., 2016.

4.1.3 Hidrología y gestión de los caudales

En estudios de ríos es común emplear ciertos Índices de Alteración Hidrológica (IHA) para realizar comparativas entre el régimen de caudales que había antes de la construcción de una presa, en régimen natural, y el régimen actual una vez regulado. Hay diversos IHA, usualmente unos 33 parámetros hidrológicos para caracterizar el régimen hidrológico en varios aspectos: la magnitud de las condiciones hidrológicas mensuales, la magnitud y duración de las condiciones hidrológicas extremas anuales, el momento de las condiciones hidrológicas extremas, la frecuencia y duración de los pulsos altos y bajos, y por último la tasa y frecuencia de los cambios de las condiciones hidrológicas (ascensos y descensos). Con los datos fiables de que se dispone, solo se puede exponer una comparativa de las medias mensuales. Con respecto al régimen regulado (después de la construcción de la presa de Beniarrés), contamos con datos de la estación de aforo 8071 de la CHJ, revisados por el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) entre octubre de 1998 y septiembre de 2017. La estación de aforo está en el Barranco del Infierno o Estret del Infern.

Con respecto al régimen natural, existen algunos datos de los años 50, previos a la construcción de la presa. Los datos disponibles de aquella época son escasos y de baja fiabilidad, según las consultas que hemos realizado a expertos en hidrología e hidrometría. No obstante, contamos con la serie de caudales simulados del modelo hidrológico PATRICAL, en régimen natural, que son datos oficiales que utiliza la CHJ (1971-2007); los datos de dicho modelo se tomaron en la unión de las subcuencas de Beniarrés y el barranco de la Encantada. Así pues, para comparar el régimen natural del río Serpis con el actual se ha elegido mostrar los caudales mensuales, mediante la siguiente gráfica de caja y bigotes (Ilustración 3). Como muestran los datos, incluso las medianas mensuales más bajas eran mayores que cero en régimen natural. Otros estudios hidrológicos también han indicado que el Serpis era un río permanente y no temporal, con caudal todo el año incluido en verano, al menos hasta los últimos años de la década de los 70 y algunos años después. Como ocurre en otros ríos regulados por presas cuyo objetivo principal es el regadío, se observa que la regulación suele retener caudales en los meses de más lluvias, entre octubre y noviembre, que son los que muestran un descenso más acusado tras la regulación. Y a la inversa, en verano aumentan para transportar agua por el río hasta las tomas destinadas a regadío, con un aumento claro de la mediana entre junio y septiembre.

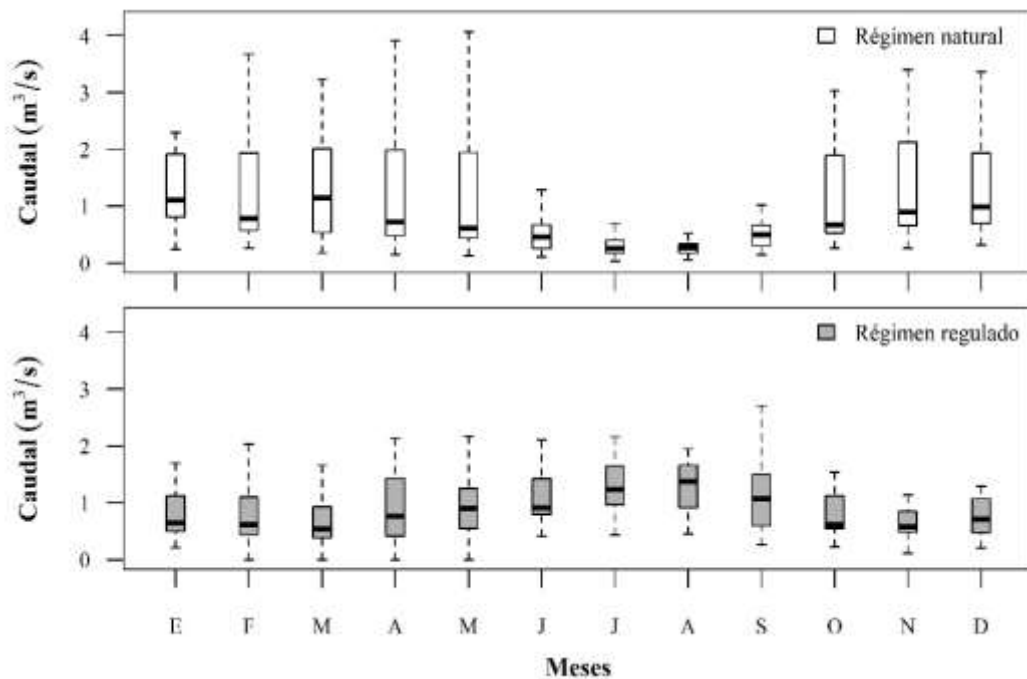


Ilustración 3. Distribución de caudales mensuales en el río Serpis, en régimen natural (datos modelo PATRICAL, 1971-2007) en el gráfico superior, versus regulado en la estación 8071 (gráfico inferior) (1998-2017) en Villalonga (Valencia). No se muestran valores atípicos ni extremos.

A continuación, y ya que este apartado se dedica a la hidrología (natural y regulada) se considera necesario explicar brevemente las entidades o comités que deciden sobre la gestión de la presa; es decir, el régimen de sueltas (desembalses), cierre de la compuerta de la presa, etc. En las distintas presas de las Confederaciones españolas la gestión de las mismas se lleva a cabo por dos órganos colegiados. La Junta de Explotación de una confederación hidrográfica se encarga de coordinar, respetando los derechos derivados de las correspondientes concesiones y autorizaciones, la explotación de las obras hidráulicas y de los recursos de agua de los conjuntos de ríos, río, tramo de río o unidad hidrogeológica cuyos aprovechamientos estén especialmente interrelacionados.

Por otra parte, la Comisión de Desembalse se encarga de deliberar y formular propuestas al Presidente del organismo sobre el régimen adecuado de llenado y vaciado de los embalses y acuíferos de la cuenca, atendidos los derechos concesionales de los distintos usuarios. Ésta comisión se compone de los siguientes miembros: Presidente/a de la CHJ, Comisario/a de aguas de la CHJ, Director/a técnico de la CHJ, representante del Ministerio de Agricultura, pesca y alimentación, y del Ministerio de Industria, Comercio y Turismo, Red eléctrica de España S.A., Comunidad de regantes riegos del río Alcoy y Vernissa, Comunidad de regantes canales altos del río Serpis, Barbo energías renovables S.A.U., Jefe/a de área de explotación de la CHJ que actúa de secretario, y Jefe/a del servicio de explotación de la CHJ.

Dicha comisión de desembalse se reúne con cierta periodicidad, y las actas de dichas reuniones deben ser públicas, estando algunas de ellas disponibles en la página web de la CHJ (www.chj.es). Adicionalmente, la presa tiene unas reglas de explotación, que regulan como debe gestionarse sus niveles, apertura o cierre de compuertas o sueltas de caudal, de acuerdo a distintos criterios.

Desde el punto de vista del cumplimiento de la Directiva Marco del agua, y la Ley de Aguas, cabe destacar que aunque la ley exige conseguir el buen estado o el buen potencial ecológico de las masas de agua (por ejemplo masas tipo río), y el caudal del río es un factor determinante para la vida acuática y su estado, no existe en estos dos órganos colegiados ningún representante fuera de la administración que represente intereses no privativos (públicos), ni tampoco que defienda los intereses ambientales o de la sociedad en general frente a dichos intereses privados.

4.2 Calidad físico-química del agua

4.2.1 Medición de variables físico-químicas in situ

Se realizó una medición *in situ* de diferentes parámetros físico-químicos. Los parámetros físicos que se midieron en estas aguas fueron la turbidez (NTU), conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) y la temperatura del agua ($^{\circ}\text{C}$). Los parámetros químicos que se midieron fueron pH y oxígeno disuelto (mg/L) en el agua.

Hay que tener en cuenta que los parámetros físicos son indicadores relativos de la contaminación, no índices absolutos de la contaminación. Aunque estos pueden llegar a ser tan apreciables puntualmente, que con uno o dos parámetros se pueda llegar a tener una idea muy aproximada del nivel de contaminación y de su extensión en las aguas de un río. En cuanto a los parámetros químicos, sí que pueden llegar a ser importantes parámetros para definir la calidad del agua, ya que pueden llegar a identificar y cuantificar agentes contaminantes.

Los inconvenientes de la medición de estos parámetros se achacan a que la medición de estos parámetros físico-químicos hace referencia únicamente al momento en el que se realiza la toma de muestras, limitando de esta manera el conocer valores anteriores o posteriores a la toma de las muestras. Por este motivo pueden no llegar a reflejar con exactitud las variaciones temporales en cuanto a calidad de agua en lo que se refiere a un río.

En el presente estudio se contó con diferentes sensores de medición, de la marca Hanna, pertenecientes al Depto. De Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente. Los sensores utilizados en el estudio fueron: conductivímetro, turbidímetro, pH-metro y oxímetro. En total se realizaron 5 días de muestras de parámetros físico-químicos para cada uno de los 5 puntos de muestreo para el tramo de estudio. Exceptuando las dos mediciones realizadas durante las campañas de toma de pesticidas en aguas y peces, establecimos una toma de muestra de parámetros físico-químicos cada dos semanas en las aguas del río. Este planeamiento quedó truncado con el estado de alarma y el confinamiento sufrido durante la pandemia del Covid-19, quedando así interrumpido el muestreo de estos parámetros.

4.2.2 Toma de muestras y análisis de nitratos

Para estudiar la presencia de nitratos en las aguas del río Serpis se recogieron muestras de agua en distintos puntos del tramo de estudio. Para ello se emplearon diversos botes de plástico numerados con los correspondientes códigos para cada uno de los puntos de la zona de muestreo dentro del área de estudio. El modo de recogida de las muestras de agua fue introducir el bote tapado con la boca apuntando en la dirección que sigue el flujo del agua hacia el mar, destaparlo en el agua y una vez llenado volver a taparlo bajo el agua, intentado procurar dejar uno o dos dedos de margen sin llenar para evitar problemas a la hora de congelar la muestra y evitar daños al recipiente al congelarse. Se realizó de tal manera para procurar que la menor cantidad de partículas transportadas por la corriente se introdujeran dentro del recipiente en las muestras del agua.

Las muestras de agua fueron recogidas durante las dos campañas realizadas también para la toma de muestras de pesticidas en peces y en las aguas del río Serpis, en los días 17/02/2020 y el 22/07/2020. Una vez recogidas las muestras se conservaron en frío en una nevera portátil hasta la llegada a la Escuela Politécnica Superior de Gandía, donde fueron conservados en uno de los congeladores de un laboratorio hasta la realización de su análisis. Además de estas muestras recogidas por nosotros, durante el confinamiento transcurrido durante el estado de alarma, un grupo de voluntarios con permiso para salir al exterior fueron realizando recogidas de muestras para el análisis de nitratos y conservándolas congeladas para su posterior análisis en el laboratorio una vez transcurrido el estado de alarma.

Para la realización del análisis se empleó un kit de medición de nitratos, de la marca MERC, para la medición por método fotométrico con el dispositivo Spectroquant®, disponible en el campus. Las muestras se extrajeron del congelador con anterioridad, ya que para la medición de los nitratos las muestras de agua han de encontrarse a temperaturas entre 5 y 25 °C, que fueron comprobadas antes de empezar el análisis.

Los pasos seguidos para el análisis de los nitratos mediante el uso del kit fueron:

1. Etiquetar correctamente los viales con un código que hiciera referencia al punto de recogida del vial más el mes en el que se recogió la muestra. Por ejemplo, para el punto en Gandía recogido el 17/02/2020 se etiquetó como G-1 02.
2. Llenar un vaso de precipitado con el reactivo denominado "NO₃-1". Se pipeteó desde el vaso de precipitado para no contaminar el resto del reactivo.
3. Pipetear 4 ml de dicho reactivo "NO₃-1" en cada uno de los viales. Se usaron un total de 10 viales ya que para cada uno de los puntos se hizo un análisis por duplicado y aparte un blanco.
4. Se añadió 0.5 ml de la muestra de agua de cada punto de muestreo a los viales. Para el vial que fue usado de blanco se añadió 0.5 ml de agua destilada.
5. Se vertió en un vaso de precipitados el reactivo denominado "NO₃-2", desde el cual se pipeteo 0.5 ml de este compuesto a cada uno de los viales.
6. Se cerraron los viales, se agitó vigorosamente y se dejaron reposar 10 minutos.
7. Una vez transcurrido los 10 minutos, las muestras de los viales se introdujeron con cuidado en cubetas de 10 mm, que fueron analizadas en el espectrofotómetro Spectroquant® del laboratorio de la escuela a un $\lambda = 340$ nm.

Las indicaciones de dicho kit o test de nitratos indican que no es adecuado para aguas con contenidos de cloruro superiores a 1000 mg/l y valores de DQO superiores a 500 mg/l, lo cual fue comprobado previamente en otros estudios realizados en el río Serpis por parte del equipo de investigación del tutor de este trabajo.

1.09713.0001
1.09713.0002

Spectroquant® Test Nitratos

NO₃⁻

1. Método

En solución sulfúrica y fosfórica los iones nitrato forman con 2,6-dimetilfenol (DMP) el compuesto 4-nitro-2,6-dimetilfenol que se determina fotométricamente.

El procedimiento es análogo a DIN 38405-9.

2. Intervalo de medida y número de determinaciones

Cubeta mm	Intervalo de medida		Número de determinaciones
	mg/l de NO ₃ -N ¹⁾	mg/l de NO ₃	
50	0,10 - 5,00	0,4 - 22,1	100 (art. 1.09713.0001)
20	0,5 - 12,5	2,2 - 55,3	250
10	1,0 - 25,0	4,4 - 110,7	250 (art. 1.09713.0002)

¹⁾ N de nitrato



Ilustración 4. Imagen con el código del test y su intervalo de aplicación (test de 100 muestras) (imagen superior) y espectrofotómetro Spectroquant® usado para la medición de la concentración de nitratos (imagen inferior).

Aparte de nuestros datos, contamos con datos de nitratos medidos por la CHJ mediante su red de calidad de aguas superficiales en la estación JU209, que hace referencia a un punto del embalse de Beniarrés, aguas arriba de nuestra área de estudio y de nuestro punto de referencia en Vi-5. Los datos de nitratos obtenidos se reflejan en la tabla siguiente.

Tabla 4. Valores de nitratos registrados en el embalse de Beniarrés (estación JU209), en los años 2018 y 2019, en mg/L. Fuente: Confederación Hidrográfica del Júcar (CHJ).

Sub-sitio	Fecha	Hora	Valor
JU08210023	04/10/2019	12:00	<1
JU08210023	06/06/2019	14:00	<4
JU08210023	07/03/2019	13:00	4.6
JU08210023	11/12/2018	13:30	4.4
JU08210023	19/09/2018	17:00	<4

4.2.3 Toma de muestras y análisis de pesticidas y mercurio

4.2.3.1 Pesticidas en agua

Para la toma de pesticidas en agua se siguió un método muy similar a la recogida de muestras de nitratos. Para ello se emplearon 5 botes de vidrio de color topacio, uno para cada uno de los puntos de muestreo mencionados anteriormente. Para realizar la recogida de muestras de pesticidas en agua se introdujeron los botes de cristal tapados en el flujo del río, con la boca de la botella

apuntando hacia abajo, a favor de la corriente del río. Una vez introducida la botella de esta forma se destapa dentro del agua y se volvió a tapar sumergida, una vez llena la botella. Una vez obtenida la muestra se marcó la botella con el código correspondiente al río y el código del punto de muestreo y el mes de la campaña. Después se conservaron en frío y se mandaron ese mismo día a los laboratorios del grupo TYPASA para su análisis.



Ilustración 5. Toma de muestras de pesticidas en agua mediante las botellas de

En contraposición a los análisis de nitratos, el análisis de pesticidas fue realizado por una empresa externa a la UPV, por lo tanto, el análisis de dichas muestras se encareció considerablemente, siendo este el motivo por el cual sólo se realizaron 2 campañas de toma de muestras de pesticidas en aguas (y peces) para este trabajo. Hay que remarcar que el coste económico de estos análisis fue asumido por los excmos. Ayuntamientos enmarcados dentro de nuestros puntos de muestreo, sin los cuales no habría podido sufragar todas las tomas de datos realizadas en el presente trabajo.

Para los análisis de pesticidas por parte del grupo TYPASA, solicitamos que se realizara la batería de pesticidas básica que analiza la CHJ. En total analizaron la presencia de 32 pesticidas distintos, siendo estos: aclonifén, alaclor, aldrín, alfa-endosulfán, alfa-hch, atrazina, beta-endosulfan, beta-hch, bifenox, cibutrina, cipermetrina, clorfenvinfós, clorpirifós, delta-hch, diclorvos, dicofol, dieldrin, diurón, endosulfan sulfato, endrin, gamma-hch, heptaclor, heptaclor-epóxido, isodrín, isoputron, metolaclor; o,p'- ddt; p,p'-ddd; p,p'- dde; p,p'- ddt, quinoxifen, simazina, terbutilazina, terbutrin, trifluralin, y glifosato.

Según el informe de los resultados obtenidos, las muestras de agua que recibieron fueron tratadas con un pretratamiento de extracción del tipo líquido-líquido para someterlas posteriormente a un análisis mediante el uso de una espectrometría de masas y una cromatografía de gases.

4.2.3.2 Pesticidas y mercurio en peces

La toma de muestra se realizó en dos campañas, el día 17/02/2020 (campaña 1) y el día 22/07/2020 (campaña 2), con dos equipos móviles de pesca eléctrica. El primer equipo producía la electricidad mediante un motor a gasolina incorporado en el propio equipo, lo que lo convertía en un equipo pesado y difícil de manejar, y el segundo equipo, que funcionaba mediante una batería cargada previamente en la EPSG lo que significó una reducción considerable en cuanto al peso del equipo,

así como un aumento en maniobrabilidad. En ambos casos el voltaje del equipo se escoge, según la conductividad eléctrica del agua, para optimizar el efecto de la natación forzada en los peces hacia el ánodo, sin llegar a producirles lesiones ni narcosis. Este proceso permite la captura de los diferentes especímenes con relativa facilidad mediante los salabres. Las personas que realizaban la pesca eléctrica iban equipadas con un vadeador y guantes aislantes de goma que aíslan del agua y de cualquier posible descarga eléctrica producida al accionar el equipo de pesca eléctrica.

El equipo lo formaban cuatro personas; uno portaba el equipo de pesca eléctrica, otros dos iban equipados con salabres para capturar las especies de peces que se obtuvieran, y el cuarto llevaba un recipiente lo suficientemente grande para guardar las capturas que se iban recogiendo.

Una vez capturados los peces, se pesaron con una balanza portátil de 0.1 g de precisión y se midió su longitud furcal en mm (desde el extremo de la cabeza hasta la zona más profunda de la horquilla de la cola) mediante un ictiómetro. Una vez realizadas estas medidas, fueron conservados en frío en una nevera portátil junto a las muestras de aguas para ser mandado todo conjuntamente a los laboratorios de TYPESA para su análisis. En esta ocasión también se solicitó que se realizara la batería de pesticidas básicas que ofrecían, la cual incluía el análisis de: mercurio, hpa, benzo pireno, benzo fluoranteno, benzo perileno, indeno pireno, fluoranteno, plagicidas organoclorados, hexaclorobenceno, heptaclor, heptaclor epóxido, hexaclorobutadieno y dicofol. Según el informe recibido el procedimiento de ensayo para la mayoría de estos compuestos fue el uso de la cromatografía de gases, a excepción del mercurio que se empleó espectrometría de masas.

El motivo de que se analizase mercurio en peces (y no en aguas) es que la batería básica presupuestada por el laboratorio, y utilizada por la CHJ sí lo incluía. Como ocurrió con los análisis de pesticidas en aguas, los excmos. Ayuntamientos implicados en el presente trabajo ayudaron económicamente en el análisis de las muestras enviadas de peces.

4.2.4 Temperatura del agua

Para el muestreo de la temperatura del agua en el presente estudio se emplearon un total de 6 registradores automáticos electrónicos ("*data loggers*") modelo HOBO U22-001 con la versión firmware Water temp versión 1.5. Estos registradores de temperatura miden la temperatura del agua mediante cambios en la intensidad eléctrica de la resina que tienen en su interior. La instalación de los registradores se produjo en dos días debido a inclemencias con el clima en el primer día de instalación. Los 3 registradores instalados en las zonas más altas del recorrido del río se instalaron el día 6 de marzo y el resto fueron instalados el día 10 de marzo. Todos fueron programados para medir la temperatura cada 15 minutos (por indicación expresa de los tutores), datos que luego fueron procesados para obtener datos medios diarios.

Su instalación en el cauce se realizó mediante su fijación al sedimento del lecho del río con una barra de acero corrugado a la cual se encontraban sujetos con alambre y bridas de plástico. Todos los registradores de temperatura fueron instalados en zonas de sombra para evitar que la temperatura ambiente influyera en la toma de datos y conseguir unos datos lo más precisos posibles sobre la temperatura del agua. Por otro lado, se intentaron dejar escondidos para evitar cualquier posible problema como accidentes o su pérdida.

Cerca del punto de muestreo Vi-4, sobre una barra de grava de este tramo del río, el profesor Daniele Tonina instaló un sensor de flujo hiporreico diseñado por el mismo. Dicho sensor, al estar capacitado para medir la temperatura del agua del punto donde se encuentra, fue usado posteriormente para complementar los datos obtenidos con los registradores de temperatura, obteniendo así los datos referentes a este punto. En la siguiente tabla se indican las localizaciones d los registradores, fechas

registradas y descripción; los nombres de las localidades son los nombres oficiales, y por tanto en valenciano (por ello no llevan acento).

Tabla 5. Localización de los registradores automáticos de temperatura, con sus fechas de inicio y fin de registro.

Municipio	Coordenadas X/Y	Día inicio	Día fin	Descripción
Villalonga (Fábrica del Cèntim)	38.881839,0.25452	06/03/2020	29/05/2020	Orilla Izq. Enfrente de la hidroeléctrica abandonada.
Villalonga (punto Vi-4)	38.88849, -0.22065	29/01/2020	10/06/2020	Orilla derecha de una barra de grava.
Villalonga (Arriba Azud)	38.896885,-0.210665	06/03/2020	29/05/2020	Orilla izquierda. Entre dos bloques de piedra.
Potries (Abajo Azud)	38.904141,0.207970	06/03/2020	12/06/2020	Orilla Izq. Alineado con el final de un gran muro de mampostería
Potries	38.911851,-0.196585	10/03/2020	12/06/2020	Orilla Dcha. Aguas abajo del vado de Potries.
Real de Gandía	38.946789,-0.191317	10/03/2020	12/06/2020	Orilla Izq. Pasado un canal de hormigón en una pequeña poza con cañas
Gandía	38.981249,-0.163567	10/03/2020	12/06/2020	Cauce Serpis en Gandía.

Los datos obtenidos fueron usados en la calibración del modelo de temperatura media diaria, para cada uno de estos sub-tramos. Excepto los últimos 30 días del periodo registrado, que se reservaron para realizar la validación del modelo.

Los registradores fueron programados para medir y grabar la temperatura del agua cada 15 minutos. Al estar instalados casi 3 meses se llegaron a registrar un total de aproximadamente 8907 mediciones temperatura en los situados en el municipio de Villalonga y un total de aproximadamente 9040 datos de temperatura para el resto de los registradores. Por último, el sensor de flujo hiporreico que se encontraba midiendo la temperatura del agua en una zona cercana al punto de muestreo Vi-4 registró aproximadamente 12800 mediciones de temperatura.



Ilustración 6. Preparación y colocación de los registradores de temperatura en el río.

4.3 Análisis de datos físico- químicos

4.3.1 Tendencia espacial y temporal de los nitratos en aguas

Para analizar la variación de la concentración de los nitratos a lo largo de la zona de estudio se tomó una solución analítica para la ecuación general del transporte de solutos en dos dimensiones, representada en la ecuación:

$$C(x) = C(x = 0) e^{\left(\frac{-K_{tot}}{u} x\right)} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde $C(x=0)$ es la concentración en el punto de muestreo, x es la distancia corriente abajo hasta el siguiente punto de muestreo, u es la velocidad media del flujo y K_{tot} es igual a la suma de K_{uptake} y $K_{denitrification}$. Dichas constantes K fueron calculadas con las siguientes ecuaciones:

- $K_{uptake} = \frac{V_f}{\text{calado medio del Río}} (1/s) \quad (\text{Ec.2})$

Donde V_f se calcula con la ecuación: $V_f = -0,462 \times \log[NO_3^-]^{-2,206} (\text{cm/s}) \quad (\text{Ec.3})$

- $K_{denitrification} = \frac{V_{fden}}{\text{calado medio del Río}} (1/s) \quad (\text{Ec.4})$

Donde V_{fden} se calcula con la ecuación: $V_{fden} = -0,493 \times \log[NO_3^-]^{-2,975} (\text{cm/s}) \quad (\text{Ec.5})$

En ambos casos se usó el calado medio del Río obtenido del cálculo siguiente:

$$\text{calado medio} = \frac{\text{caudal} \left(\frac{m^3}{s}\right)}{\text{velocidad agua} \left(\frac{m}{s}\right) \times \text{anchura media río}(m)} \quad (\text{Ec.6})$$

El uso de estas ecuaciones permitió conocer cuánto nitrato se ha vertido en el río mediante la diferencia entre la concentración obtenida de forma experimental y la predicha (Ec.1) para una distancia x corriente abajo de un punto de muestreo, dicha diferencia es la que se está aportando entre un punto y el de abajo. Con este sistema de ecuaciones se puede observar como el nitrato se va perdiendo tanto por asimilación vegetal (incorporación a los vegetales) como por desnitrificación natural desde el punto de origen y una ubicación determinada. La absorción de estos nitratos puede ser producida por las plantas del sistema, haciendo que este todavía se encuentre en el sistema por este motivo el coeficiente K_{uptake} es sumado a la K_{tot} en las ecuaciones anteriores. Por otro lado, la

desnitrificación hace referencia a los gases generados de N_2 o N_2O que acaban abandonando el sistema y se encuentra contemplada en el coeficiente V_{fden} (Mulholland et al., 2008).

Una vez aplicada la ecuación, se obtiene un gráfico en el que se analizó como disminuye la concentración de nitratos entre un punto de muestreo y el siguiente. Para ello, la distancia calculada entre dos puntos de muestreo se dividió en seis puntos para calcular como va disminuyendo la concentración. Por lo tanto, en el gráfico aparece la concentración real de nitratos en el punto de muestreo, mientras que los demás datos son simulados mediante el uso de esta ecuación; hasta la llegada del siguiente punto de medición real, en el cual se observa la diferencia entre el valor estimado (ecuación) y el observado (medición). Dicha diferencia, observada en cada punto de medición, se considera el valor acumulado de contaminación difusa entre dicho punto y el anterior.

4.3.2 Modelación de la temperatura del agua

Para realizar el análisis de la modelación de la temperatura del agua, se ha usado un modelo Bayesiano denominado "Stream Water Temperature Model" (SWTM, Sohrabi et al., 2017) que estima las temperaturas diarias del agua teniendo en cuenta sus relaciones tanto lineales como no lineales con la temperatura del aire. En nuestro caso no ha sido necesario considerar las relaciones no lineales en el modelo ya que estas se emplean cuando la temperatura del agua se aproxima al punto de congelación y nuestras temperaturas nunca bajaron hasta $0^{\circ}C$. Los resultados obtenidos tras usar este modelo, en 8 cuencas climáticas distintas de Estados Unidos, dieron como resultado un modelo muy fiable, con un error de $1.25^{\circ}C$. Las variables usadas en este modelo son la temperatura media del aire como referencia meteorológica y el caudal del río como referencia hidrológica. Al ser un modelo Bayesiano, utiliza como hipótesis datos previos (del día anterior) sobre la temperatura del agua (Sohrabi et al., 2017). En este caso, se escogió hacer el modelo únicamente con datos previos de temperatura del aire; los de caudal del río no fueron empleados en nuestro modelo (que se adaptó únicamente para usar la temperatura del aire) ya que al ser un río regulado se concluyó que la variación de la temperatura no se ajusta al caudal, no influyendo así en el cálculo de las regresiones.

Se realizó un modelo para cada uno de los puntos en los que contábamos con datos de temperatura del agua, indicados anteriormente. Además, también se usó un registrador de temperatura instalado por el profesor Francisco Martínez en el punto de Villalonga años atrás que midió la temperatura del agua desde el día 02/07/2018 hasta el 16/04/2019.

En cuanto a la temperatura del aire, se descargaron los datos diarios medios de temperatura de la estación de una entidad colaboradora con AVAMET presente en la estación situada en el término de Marxuquera (municipio de Gandía), en las coordenadas 38.963611 (X), 0.250833(Y).

Se utilizaron dos periodos para todos los puntos, un periodo de calibración del modelo y un periodo de validación del modelo. En el periodo de calibración se usaron los meses de marzo y abril para todos los puntos de muestreo, a excepción de la modelización realizada con los datos de 2018-2019 en Villalonga, que al contar con más meses de mediciones se pudieron usar los meses de julio, agosto, septiembre, noviembre y diciembre del año 2018 para realizar dicha calibración. La calibración del modelo se basa en el uso de datos observados para determinar cuáles son los parámetros necesarios para calcular las correlaciones entre la temperatura del aire y la temperatura del agua.

El periodo de validación fue el mes de mayo en todos los puntos de muestreo, a excepción del registrador instalado en 2018-2019 en Villalonga para el que se usaron los meses entre febrero y mayo. El periodo de validación se empleó para evaluar como de fiable es el modelo fuera del rango de los meses que fueron empleados para su calibración. Es decir, la validación emplea los

parámetros fijos obtenidos en la calibración para predecir la temperatura en otro periodo aparte. Al comparar los datos obtenidos mediante el modelo con los datos que fueron recogidos por los registradores de temperatura, se evalúa el funcionamiento del modelo.

El modelo SWTM fue calibrado y validado en el programa R, ejecutado en el programa RStudio; para ello se siguieron los siguientes pasos:

1. Las 4 columnas del archivo de entrada de datos estaban formadas por las columnas fechas, caudal, temperatura media del aire y temperatura media del agua. Se cambia el formato de las fechas de los datos a modelo americano (mm/dd/aaaa), suprimir la fila de encabezado y pasar a formato .txt, para que el programa R trabaje con el archivo. Se guardan en una carpeta llamada "inputs" los archivos correspondientes a la calibración y a la validación del modelo. Se crea una carpeta llamada "outputs".
2. Dentro del programa se define la ruta de los "inputs" y la ruta de los "outputs".
3. Se define el número de parámetros usados, en nuestro caso uno (temperatura del aire) y se cargan las librerías de los paquetes de R "zoo" y "R2WinBUGS" instaladas con anterioridad.
4. Se ejecuta el programa en RStudio. EL programa calibra el modelo y después crea en la carpeta "outputs" dos archivos .txt con el periodo de calibración y validación, los cuales se abrirán con el programa de Excel para comenzar con el análisis de los datos obtenidos. Éstos muestran la temperatura media diaria del agua calculada en cada fecha.
5. Realizando una regresión lineal entre la temperatura media diaria medida y la estimada por el modelo, en el periodo de validación, se obtiene el coeficiente de correlación, que nos estima la calidad del ajuste en validación.

4.4 Evaluación de los mesohábitats y microhábitats en un tramo piloto

Se quiso comparar como a lo largo de una serie de meses tanto los mesohábitats como los microhábitats, en un segmento piloto del río Serpis en el punto Vi-4, iban cambiando en cuanto a número, en área media y perímetro. Para realizar el seguimiento de los hábitats se contó con la ayuda del doctorando Carlos Puig (piloto de drones) el cual mediante el uso de un dron obtuvo ortofotos del área de estudio. Finalmente se obtuvieron ortofotos para los meses de julio, agosto, septiembre, octubre y diciembre de 2019 y para los meses de enero y febrero de 2020.

Para esta parte del trabajo dedicado a los hábitats desde el punto de vista físico (hidráulica, sustrato, refugio), se escogió un segmento de 523 m de longitud, en el cual había distintos tipos de mesohábitats completos, siendo representativo de dichos hábitats, y en el cual el tutor y el co-tutor de este trabajo dirigieron un trabajo fin de máster coordinado con éste, dedicado al estudio de caudales ecológicos en el río Serpis en Villalonga. Era por tanto necesario escoger este mismo tramo de estudio, donde distintos esfuerzos de investigación han sido coordinados. De otro modo la generación de toda la información y cartografía en este trabajo no habría sido posible.

Durante los vuelos del dron el equipo estaba formado por tres personas, el piloto que volaba el dron y las dos personas que recorrían el río poniendo marcas (target) de cartulina diseñadas para marcar puntos del terreno, y que pudieran ser vistas en las fotos del vuelo. Éstas marcas llamadas puntos de control del terreno ("*ground control points*") son usadas en el proceso de georreferenciación de las fotos del vuelo. Estas marcas tenían que ir colocadas en lugares visibles, que no fueran tapadas por la vegetación de las riberas. En total se colocaban aproximadamente unas 35 marcas, las cuales fueron medidas mediante una estación GPS-RTK (con corrección de errores en tiempo real), el cual permitió medir cada una de ellas con precisiones cercanas al centímetro, dotando así a nuestro modelo final de una gran exactitud.

Una vez el equipo de investigación generó un modelo digital del terreno y una ortofoto de cada vuelo, gracias a la técnica de Structure-from-Motion, las imágenes fueron procesadas mediante el programa ArcGIS para identificar de manera visual los distintos mesohábitat y microhábitats que conforman el segmento de río elegido. El tramo fue elegido por contener distintos tipos de mesohábitats y microhábitats representativos del río Serpis en el municipio de Villalonga. Para la identificación visual de los distintos mesohabitats y microhabitats de la zona de estudio se procuró que cumplieran ciertos criterios, para este caso se consideraron formas lo más regulares posibles para los distintos polígonos y que poseyeran un área que no fuera inferior a 2 m². Una vez identificados, se dibujaron polígonos sobre la ortofoto para indicar los distintos tipos de mesohábitats (como se explica más abajo). Una vez identificados los mesohábitats, se dividieron en los microhábitats correspondientes. Las dificultades de la identificación visual de los diferentes tipos de hábitats sobre la ortofoto se refieren a los reflejos del sol en el agua o la falta de visual del fondo, debido a la propia vegetación que ocupa la ribera del río. Aun así, la gran mayoría del área del río se encontraba perfectamente visible, haciendo que las relaciones entre los fallos producidos por la falta de visibilidad sean muy pequeñas en comparación al hábitat medido.

4.4.1 Clasificación de los mesohábitats

Los mesohábitats son partes de un río con características específicas de flujo, forma de la sección transversal y pendiente de energía, con una cierta variabilidad en cuanto a profundidad, velocidad, sustrato y refugio. A veces equivalen a las llamadas Unidades Hidromorfológicas (p.ej. pozas y rápidos). Al contar con diversas barras de gravas durante el segmento de estudio del río, se separaron los mesohábitat en las unidades acuáticas y unidades de sustrato para una representación más fiel de los distintos hábitats que se pueden encontrar.

Para la clasificación de los mesohábitat se usaron los parámetros siguientes (Tabla 6) para la identificación de los distintos mesohábitats encontrados en el río, así como de su correspondiente nomenclatura abreviada para los mapas realizados en ArcGis. Esta clasificación está basada en el trabajo de Rivas Casado et al (2016).

Tabla 6. Clasificación usada para la identificación de mesohábitats.

Unidades	Tipo hábitat	Descripción
Unidades acuáticas	Hábitat lento (HL)	Profundidad del agua mayor a 0.6 m con poca o nula turbulencia y secciones transversales casi simétricas
	Corriente (CO)	Aguas poco profundas con ondas en la superficie y una profundidad media de magnitud similar al tamaño medio del sustrato
	Rápido (RA)	Agua poco profunda con abundante turbulencia superficial, elementos de sustrato que sobresalen del agua y un predominio del flujo supercrítico
Unidades de sustrato	Barra desnuda (BD)	Cantos, grava o arenas con cobertura vegetal inferior al 5%
	Barra pionera (BP)	Cantos, grava o arenas con cobertura vegetal superior al 5% e inferior al 50%
	Barra Vegetada (BV)	Cantos, grava o arenas con cobertura vegetal superior al 50%

4.4.2 Clasificación de los microhábitats

Los microhábitats son una pequeña zona (de tamaño menor que el mesohábitat, generalmente 1-2 m²), en la cual se dan unas condiciones de flujo aproximadamente homogéneas (caracterizadas mediante velocidad, profundidad, sustrato y refugio), y que es ocupada por una especie, en una etapa de desarrollo, durante algún período de su ciclo vital. En la clasificación de los microhábitat se descartó el utilizar la variable sustrato, ya que éste no puede identificarse con fiabilidad en buena parte de la superficie del río desde las fotos del vuelo, a pesar de ser un vuelo muy bajo y fotos de alta precisión. Para la clasificación de los microhábitats sobre ortofoto se usaron variables sencillas, dividiendo los mesohábitats según el aspecto de la superficie del agua (que indica hábitat lento, corriente o rápido), la presencia o no de refugio (vegetación acuática) y la turbidez, ya que ésta última es determinante para poder ver o no el fondo y por tanto si hay vegetación o no (Tabla 7). La turbidez es importante, ya que si hay amplias zonas del fondo que pueden verse, hay algoritmos capaces de calcular la topografía del fondo a partir del modelo digital del terreno obtenido del vuelo fotogramétrico. Uno de estos algoritmos ha sido desarrollado en el IGIC de Gandía por el equipo del profesor Martínez-Capel. Por lo tanto, la turbidez tiene una trascendencia posterior.

Tabla 7. Clasificación usada para la identificación de los microhábitats (columna derecha) dentro de cada mesohábitat (columna izquierda).

Mesohábitat	Microhábitat
Hábitat lento	Lento con vegetación acuática (HL-VE)
	Lento con algas (HL-AG)
	Lento sustrato visible (HL-SU)
	Lento agua turbia (HL-AT)
Corriente	Corriente con vegetación (CO-VE)
	Corriente sin vegetación (CO-SV)
	Corriente agua turbia (CO-AT)
Rápido	Rápido con vegetación (RA-VE)
	Rápido sin vegetación (RA-SV)
	Rápido agua turbia (RA-AT)

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Variables físico- químicas in situ

A continuación, en la tabla adjunta, se muestra el resumen de todas las campañas de mediciones de parámetros físico-químicos *in situ* en cada uno de los puntos de muestreo del río.

Como se puede observar el pH no varía apenas a lo largo de todos los puntos de muestreo, se encuentra entre valores de 8.27 y 8.67. Estos valores de pH se encuentran dentro de los límites aceptables de calidad para especies de peces, según el Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental (NCAs).

En cuanto a las mediciones de oxígeno disuelto en agua, varían entre valores de 5.55 y 11.10 mg/L. Por lo general se trata de valores buenos de oxígeno para un buen estado ecológico según la normativa mencionada anteriormente.

La conductividad medida se encuentra en un rango entre 554 y 665 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las conductividades más altas se suelen asociar a vertidos (agua residual o aguas grises) o a caudales más bajos; la gran mayoría de días que la conductividad sobrepasaba los 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$ el caudal del río se encontraba en su caudal mínimo ecológico de 0.13 m³/s. También en algunos casos ésta aumenta hacia aguas

abajo, donde la calidad del agua va descendiendo (por alivios puntuales de la red de alcantarillado, u otros vertidos). En los días en que el caudal fue bastante mayor, la conductividad no llegó a sobrepasar los 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a excepción del día 17 de febrero en el punto de Gandía donde la conductividad siguió siendo alta (pudiendo deberse a algún vertido o escorrentía local).

En cuanto a la turbidez, se puede observar que no sigue una tendencia clara, aumenta y disminuye considerablemente de un punto a otro del río para todas las campañas realizadas. El valor obtenido del mismo varía entre 0 y 6.23 NTU.

Tabla 8. Resultados de la medición de los distintos parámetros físico- químicos medidos in situ

Fecha	Punto de muestreo	pH	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	O2 (mg/L)	Turbidez (NTU)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Caudal (m^3/s)
17-feb	Vi-5	8.61	586	8.11	1.00	13.90	4.35
29-feb	Vi-5	8.66	593	10.16	0.61	-	0.13
22-jul	Vi-5	8.54	662	-	0.38	-	0.13
23-dic	Vi-4	8.56	663	9.25	2.50	14.00	0.13
29-ene	Vi-4	8.35	554	5.55	2.59	16.90	10.56
17-feb	Vi-4	8.55	587	8.04	0.22	13.10	4.35
29-feb	Vi-4	8.57	535	10.63	5.05	-	0.13
22-jul	Vi-4	8.27	665	-	0.00	-	0.13
17-feb	Po-3	8.67	593	8.82	3.67	14.30	4.35
29-feb	Po-3	8.57	593	10.16	0.54	-	0.13
22-jul	Po-3	8.54	645	-	0.00	-	0.13
17-feb	Rg-2	8.65	606	9.94	6.23	14.60	4.35
29-feb	Rg-2	8.53	629	10.41	2.31	-	0.13
22-jul	Rg-2	8.75	634	-	0.53	-	0.13
17-feb	G-1	8.67	603	10.66	3.26	14.20	4.35
29-feb	G-1	8.66	612	11.10	0.95	-	0.13
22-jul	G-1	8.63	620	-	4.25	-	0.13

5.2 Tendencia espacial de los nitratos en agua

Las ecuaciones de Mulholland fueron aplicadas para las mediciones de nitratos realizadas el 17 de febrero de 2020, el 21 de abril de 2020, el 12 de junio de 2020 y el 23 de julio de 2020. Como algunas de estas muestras fueron recogidas por voluntarios, las muestras recogidas no coincidían algunas exactamente los mismos días. Por ello se consideró conveniente usar los días en que se disponía de tres mediciones (como mínimo) en distintos puntos geográficos de muestreo. Una vez aplicadas dichas ecuaciones obtuvimos las gráficas que mostramos en esta sección, las cuales muestran la disminución de nitratos a lo largo del avance del río, en los 6 sub-tramos en los que se ha dividido el tramo de estudio, siendo éstos:

- Sub-tramo 1. Fábrica del Cèntim
- Sub-tramo 2. Arriba del Azud de EnCarroz
- Sub-tramo 3. Abajo del Azud de EnCarroz
- Sub-tramo 4. Potries

- Sub-tramo 5. Real de Gandía
- Sub-tramo 6. Gandía (entre el punto de muestro y la EDAR Gandía-La Safor.

Para analizar los resultados que se resumen en las gráficas, hay que considerar que la única concentración real de nitratos medida in situ en el río es el punto inicial de cada sub-tramo, los demás valores siguientes se han estimado matemáticamente en función de las pérdidas naturales de nitratos (por desnitrificación y asimilación vegetal). Las líneas con puntos (en la figura) describen la degradación estimada en el recorrido; al final de cada sub-tramo dicho dato se compara con el dato real medido en el punto siguiente aguas abajo, y la diferencia entre el calculado y observado son teóricamente los aportes que el río recibe en dicho sub-tramo (contaminación difusa). En otras palabras, es como si de forma teórica al final de cada sub-tramo se produjera una liberación puntual de nitratos (acumulada del sub-tramo) que produce ese aumento en la concentración al inicio del primer punto del siguiente sub-tramo y dando esta forma característica de “sierra” al gráfico.

La gráfica de febrero (Figura 1. arriba) y las siguientes indican que por regla general en el sub-tramo 5 (Real de Gandía) se produce la mayor concentración de nitratos de los 6 sub-tramos. A continuación, el inicio del sub-tramo 6 en Gandía no sigue la tendencia normal del principio de los otros tramos, es decir aumentando la concentración, sino que baja. Se rompe así la tendencia de una mayor concentración de nitratos hacia aguas abajo. Este hecho también se puede observar en la gráfica del 23 de Julio (Figura 2. abajo) donde el principio del sub-tramo 4 tiene una menor concentración inicial de nitratos que el punto inicial del tramo 3. Lo que ocurre en el tramo de Gandía puede deberse probablemente a un efecto de dilución por la entrada de caudal en el tramo del Real de Gandía (río Vernissa y barranco de la Murta, principalmente), sobre todo en el contexto de abundantes lluvias en enero y febrero; es poco probable que la concentración de nitratos se reduzca bruscamente de modo natural hacia aguas abajo, ya que llegamos a puntos donde puede haber vertidos o alivios del sistema de drenaje de la ciudad y del alcantarillado.

Para el día 21 de abril (Figura 1. abajo) no hay que tener en cuenta el sub-tramo 3 ni el sub-tramo 6 ya que no se tomaron muestras; así pues, las concentraciones que aparecen son estimadas por el modelo a partir del punto muestreado “Arriba del Azud” y en “Real de Gandía”, respectivamente para cada sub-tramo. Dichas líneas indican la tendencia normal que seguiría el nitrato a desaparecer naturalmente si no se produjeran más aportes de nitratos al agua. Igual ocurre para el día 17 de febrero en el sub-tramo 3, en el cual no se pudo muestrear y por tanto la concentración de nitratos que aparece es la predicha por el modelo. Por último, esto vuelve a ocurrir el día 29 de abril en el sub-tramo 3, en el cual las concentraciones de nitratos son estimadas.

Los datos del 12 de junio (Figura 2. arriba) resultaron muy interesantes, ya que la predicción de la degradación de nitratos al final del sub-tramo 5 prácticamente fue igual a la medición del inicio del sub-tramo 6. Se podría decir que esto indica que durante ese trayecto las aguas del río solo perdieron nitratos de modo natural, sin recibir contaminación difusa. Sin embargo, hay otro factor crucial, el posible efecto de dilución ya que un afluente podría compensar el aporte recibido en el tramo superior. Sería necesario conocer los caudales de entrada del río Vernissa y el barranco de la Murta al Serpis para descartar la dilución. Si esto se descartase, los resultados indicarían que el cálculo con el modelo de Mulholland podría ser muy acertado, al predecir de forma bastante aproximada la concentración de nitratos después de un tramo natural de 2042 m.

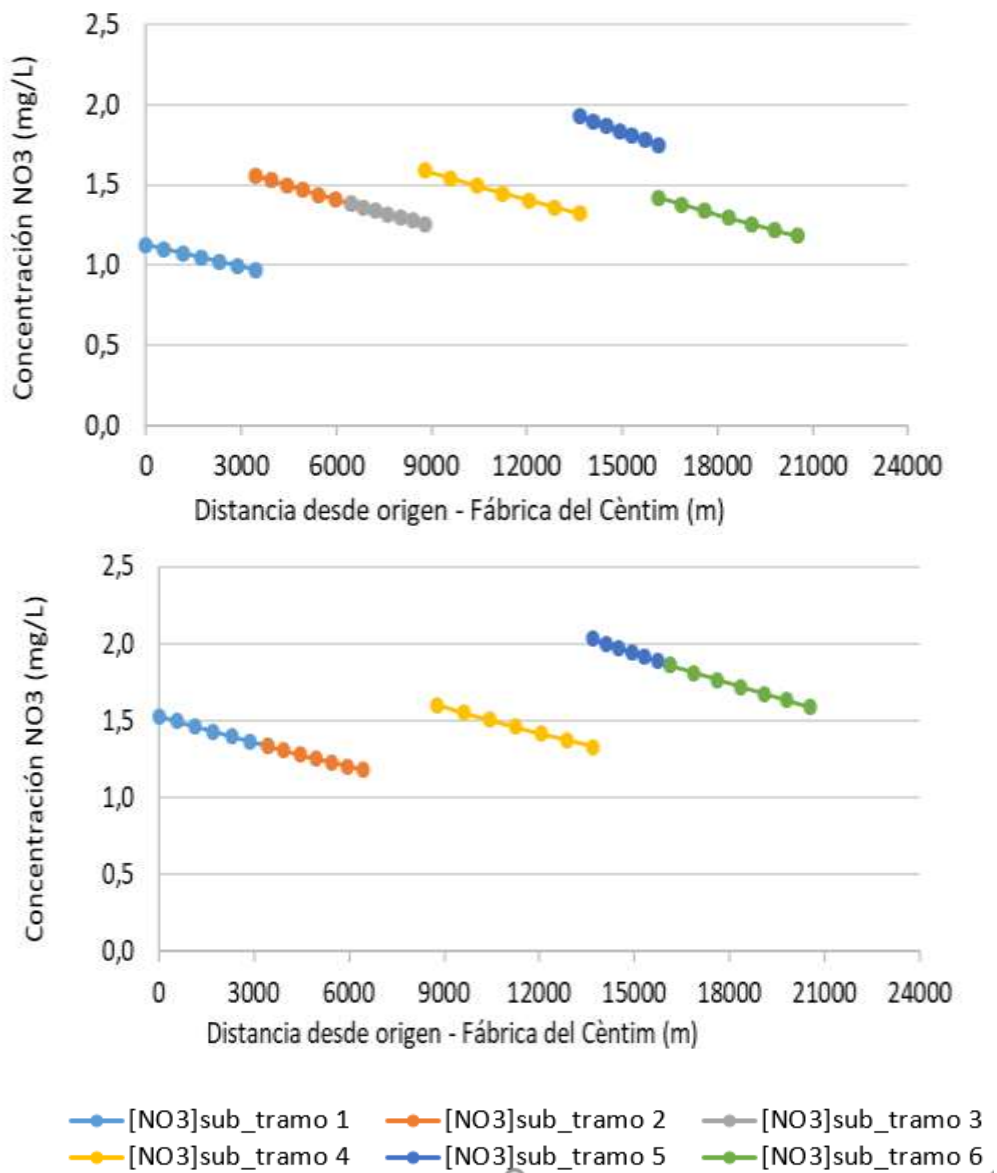


Figura 1. Modelación de la concentración de nitratos con muestras del día 17-feb (arriba) y 21-abril (abajo).

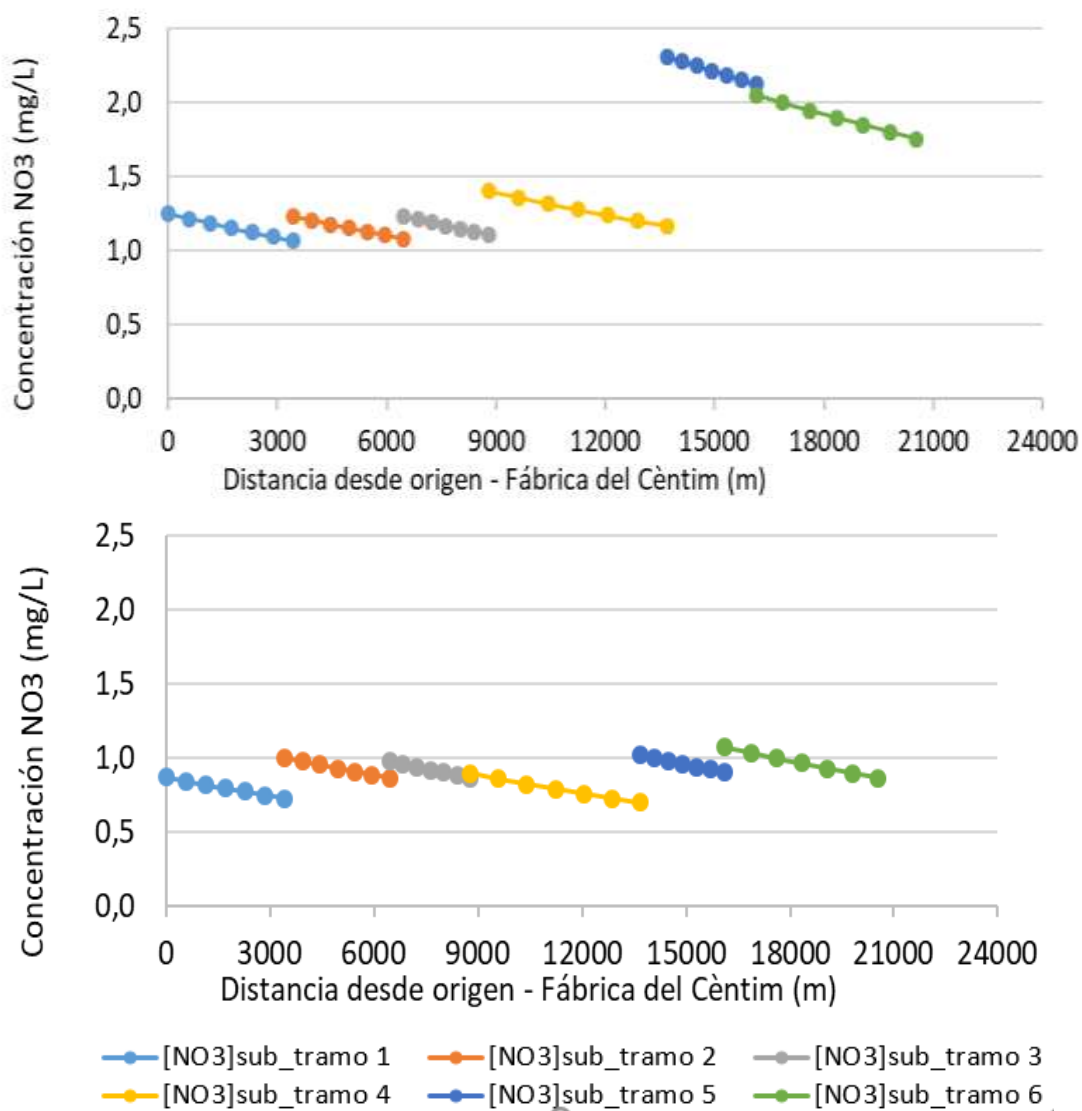


Figura2. Modelación de la concentración de nitratos con muestras del día 12-jun (arriba) y 23-jul (abajo)

Según lo explicado antes, los cálculos realizados permiten calcular en este paso la concentración de nitratos que se está aportando en un sub-tramo, entre el punto inicial del tramo y el punto final del mismo (diferencia entre la concentración estimada mediante las ecuaciones de Mulholland al final del sub-tramo y la concentración medida al inicio del sub-tramo siguiente). En la Tabla 9 se observa como generalmente del sub-tramo 2 al 3 suele descender la aportación, y que entre los sub-tramos 4 y 5 (de Potries al Real de Gandía) se producen las mayores aportaciones. También se constata la menor aportación o dilución entre los sub-tramos 5 y 6.

La totalidad de las mediciones de nitratos realizados para este estudio se encuentran presentes en el Anejo II.

Tabla 9. Aportación acumulada de cada sub-tramo según la fecha de la campaña.

Fecha campaña	(Final sub-tramo) Conc. estimada de [NO ₃ ⁻]	(Inicio sub-tramo) Conc. observada de [NO ₃ ⁻]	Aportación acumulada entre sub-tramos
17-feb	(1) 0.97	(2) 1.56	0.59
	(2) 1.38	(3) 1.38	0.00
	(3) 1.26	(4) 1.59	0.33
	(4) 1.32	(5) 1.93	0.61
	(5) 1.75	(6) 1.42	-0.33
21-abr	(1) 1.33	(2) 1.33	0.00
	(2) 1.18	(4) 1.60	0.42
	(4) 1.33	(5) 2.03	0.70
	(5) 1.86	(6) 1.86	0.00
12-jun	(1) 1.07	(2) 1.23	0.16
	(2) 1.08	(3) 1.23	0.15
	(3) 1.11	(4) 1.40	0.29
	(4) 1.17	(5) 2.31	1.14
	(5) 2.12	(6) 2.05	-0.07
23-jul	(1) 0.73	(2) 1.00	0.28
	(2) 0.86	(3) 0.98	0.11
	(3) 0.87	(4) 0.90	0.03
	(4) 0.70	(5) 1.02	0.32
	(5) 0.91	(6) 1.07	0.17

5.3 Tendencia temporal de los nitratos en agua

Estudiando la tendencia temporal de los pesticidas en agua, gracias a las dos campañas realizadas por nuestro equipo y las muestras obtenidas durante el periodo de cuarentena, se ha realizado la siguiente gráfica de la concentración en distintos puntos del área de estudio según las fechas de muestreo (Figura 3). Los datos parecen indicar que los tratamientos con nitratos son realizados en primavera por los agricultores (coincidiendo con las explicaciones aportadas por personal de los ayuntamientos). Después se ven algunos valores puntuales un poco más altos en junio, y los nitratos vuelven después a descender según muestran los análisis de julio. Este hecho puede relacionarse con una época en la que se realizan menos tratamientos a los cultivos y también debido a las escasas

lluvias ocurridas en dicho periodo de tiempo, ya que éstas transportan los nitratos por escorrentía y lixiviación en los suelos agrícolas que están contiguos al río.

Este ascenso y descenso resulta interesante, ya que parece que fue capturado bien el momento de máxima concentración de nitratos en las aguas del río de una manera aproximada. Sería interesante realizar un estudio temporal y espacial más detallado de la distribución de los nitratos, entre marzo y junio, para saber mejor cuando se producen las mayores concentraciones y cuánto tiempo medio es necesario tras unas lluvias para que los nitratos se detecten en las aguas.

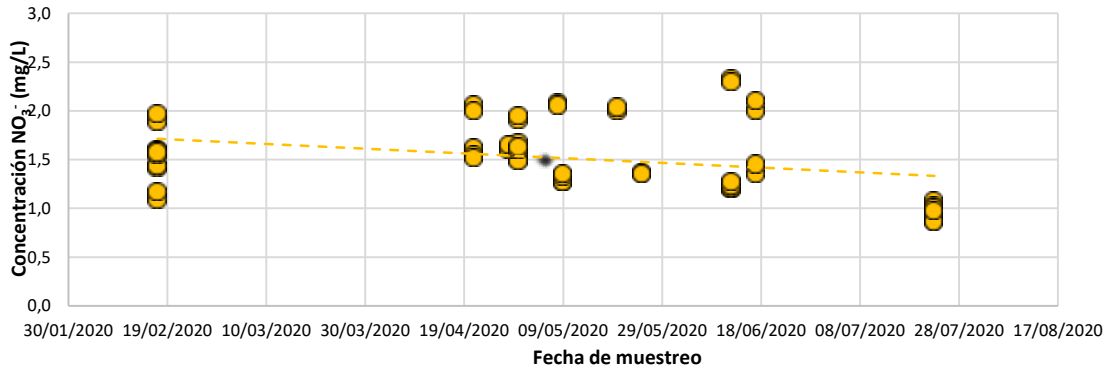


Figura 3. Distribución temporal de las concentraciones de NO₃⁻ en las muestras de las distintas campañas realizadas.

En la siguiente figura se observa la concentración de nitratos a lo largo de los 6 sub-tramos, con una línea para cada una de las campañas de muestreo. Los meses de febrero, abril y junio muestran una mayor concentración en comparación al muestreo de julio. En los meses de abril y junio la concentración descende para los primeros tramos, para después ir incrementándose hasta alcanzar su máximo en el tramo del Real de Gandía.

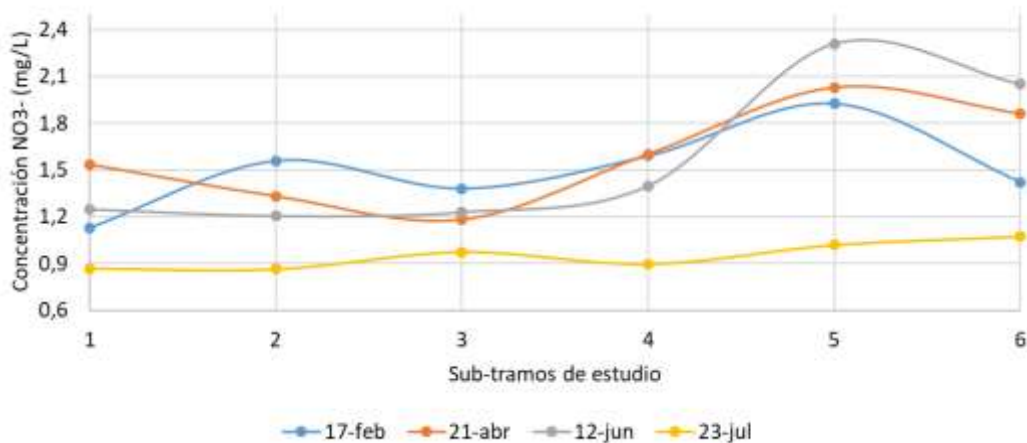


Figura 4. Concentraciones de NO₃⁻ de las muestras tomadas en las cuatro campañas, según los sub tramos de estudio.

Dicho aumento de los nitratos en este tramo es generalizado prácticamente para las cuatro fechas. En cuanto a la campaña de febrero, es la única que indica un aumento de la concentración en los primeros tramos hasta arriba del azud; allí puede ser que se acumulen estos compuestos (pudiendo darse una mayor degradación en la zona embalsada), y por ello vemos debajo un descenso, y finalmente se recupera la misma tendencia generalizada en los últimos tramos para los demás

meses. Los datos de concentración de abril en los tramos 1, 4 y 5 son concentraciones estimadas mediante la ecuación de Mulholland, ya que no contábamos con datos experimentales para tales de tramos (al igual que el sub-tramo 4 en febrero)

Podemos indicar que los valores de nitratos son aceptables, pero la gran proliferación de algas observada desde febrero hasta junio (observable en las ortofotos de los vuelos, en el anejo) hace pensar que la temperatura y los nitratos juegan un papel muy importante en dicha proliferación. Es decir, que una razón de que haya pocos nitratos en el agua puede ser que una buena parte de ellos sean absorbidos y asimilados por las algas, que generan mucha biomasa en estos tramos. Este hecho, sin embargo, necesita análisis más detallados, y ver si el fósforo podría ser limitante.

5.4 Tendencia espacial y temporal de los pesticidas en agua

Los análisis de 32 plaguicidas en el río Serpis revelaron solo tres compuestos por encima del límite de detección: diurón, simazina y terbutilazina (Tabla 10). Según los resultados en la primera campaña de pesticidas, solamente se encontraron trazas del pesticida diurón al sobrepasar su límite de detección de $<0.00100 \mu\text{g/L}$ en todos los puntos de muestreo a excepción del punto situado en el Real de Gandía. Para la segunda campaña, se encontró otra vez dicho pesticida únicamente en el punto de referencia Vi-5, y la presencia de los pesticidas simazina y terbutilazina, los cuales sobrepasaron también el límite de detección de $<0.00100 \mu\text{g/L}$. El conjunto de los resultados de laboratorio puede consultarse en el Anejo V, pero no se muestran aquí por brevedad.

Como se observa en las siguientes tablas, con respecto a la tendencia espacial de pesticidas en agua, en la primera campaña a medida que nos acercábamos a la desembocadura se fue reduciendo la concentración de diurón en las aguas. Su origen está probablemente aguas arriba de la presa de Beniarrés, ya que el punto de referencia de Vi-5 (el más alto, en Villalonga) está situado en una zona alejada aguas arriba de los cultivos de la zona. Para la segunda campaña, el diurón solo aparece en el punto de referencia y no vuelve a ser detectado otra vez en ningún otro punto de muestreo. En cuanto a los niveles detectados de simazina, observamos como este compuesto se detecta en el punto de Rg-2 y aumenta su concentración al llegar al punto G-1. Esto puede ser debido a que el aporte de este pesticida en las aguas del río se produzca entre el punto Po-3 y el punto Rg-2 y el aumento de su concentración se produzca por el hecho que entre el punto situado en el Rg-2 y G-1 se vuelva a producir un vertido de simazina. De igual manera ocurre con la terbutilazina, aparece sobrepasando el límite de detección en el punto Rg-2 y aumenta su concentración al llegar al punto G-1, por lo tanto, podría deberse al mismo caso que la simazina y este compuesto sea vertido en algún punto antes del punto de muestreo Rg-2 (Real de Gandia) y después del punto Po-3 (Potries) y, además se vuelva a producir otro vertido entre Rg-2 y G-1.

En cuanto a la tendencia temporal de pesticidas en las aguas del río Serpis, podemos comparar el pesticida diurón que apareció en ambas campañas de muestreo. Mientras que en la primera campaña aparecía en todos los puntos de muestreo a excepción de Rg-2, en la segunda solo apareció en el punto Vi-5. Aparentemente, la tendencia de este compuesto en las aguas es que tiende a desaparecer a lo largo del periodo de estudio. En el caso de la simazina y la terbutilazina al no aparecer en la primera campaña de análisis, solo podemos decir que en algún momento entre febrero y julio dichos pesticidas entraron en el tramo de estudio. Cabe destacar que terbutilazina coincide en ser uno de los cinco pesticidas que la CHJ considera entre los más frecuentes en las aguas de los ríos de la demarcación.

Tabla 10. Concentración de los tres plaguicidas identificados por encima del nivel de detección en las aguas del río Serpis durante las dos campañas de toma de muestras).

Fecha	Punto	Diurón (µg/L)	Simazina (µg/L)	Terbutilazina (µg/L)
17-feb	Vi-1	0.00126	<0.00100	<0.00100
	Vi-2	0.00123	<0.00100	<0.00100
	Po-3	0.00102	<0.00100	<0.00100
	Re-4	<0.00100	<0.00100	<0.00100
	Ga-5	0.00107	<0.00100	<0.00100
22-jul	Vi-1	0.00167	<0.00100	<0.00100
	Vi-2	<0.00100	<0.00100	<0.0100
	Po-3	<0.00100	<0.00100	<0.0100
	Re-4	<0.00100	0.00114	0.00104
	Ga-5	<0.00100	0.00138	0.00106

En el trabajo de fin de grado de CC.AA. de Vicent Belenguer (2012), dirigido por el mismo tutor, donde se estudió la toxicidad en aguas para diversos pesticidas (río Júcar), se resumieron los siguientes límites a los cuales estos pesticidas se vuelven tóxicos para especies de peces:

- Diurón: Entre 2 y 10 µg/L
- Simazina: Entre 6400 y 56000 µg/L
- Terbutilazina: 3800 y 4600 µg/L

Según dichos datos, la presencia de estos herbicidas en las aguas del río Serpis no debería de presentar un problema grave, para la propia calidad de las aguas como para la biodiversidad acuática habita en él, ya que las concentraciones detectadas se encuentran en una concentración mucho menor que la necesaria para considerarse peligrosa.

En cuanto a la tendencia temporal de los pesticidas, se ha podido ampliar los datos disponibles gracias a los análisis realizados por la CHJ en dos puntos del río Serpis. El primero situado en la Font de EnCarroz, donde realizaron mediciones para los herbicidas diurón, simazina y terbutilazina entre los años 2004 y 2007, dando negativo en todos los casos la presencia de los tres compuestos. Lo mismo ocurrió para el punto situado en Beniarjó (antes de la afluencia del río Vernissa) que entre 2015 y 2017 también indicó la ausencia de dichos compuestos. Estos hechos pueden deberse a que el herbicida diurón haya comenzado a introducirse en las aguas del río Serpis en algún punto del periodo 2017-2020. Ahora bien, la simazina y la terbutilazina solo han superado el límite de detección en puntos situados después de la afluencia del Vernissa con el Serpis, y esto podría indicar que tales pesticidas provengan de este afluente; esto explicaría porque los muestreos de la CHJ no los llegaron a detectar en ningún momento aguas arriba de dicha confluencia.

5.5 Tendencia temporal de los pesticidas y mercurio en peces

A continuación, se explican, en primer lugar, los resultados obtenidos de las campañas de campo.

Primera Campaña. Durante esta campaña de captura, en febrero, no se llegó a pescar ningún ejemplar vivo de pez a lo largo de ninguno de los 5 puntos de muestreo durante todo el día que duró dicha campaña. La hipótesis barajada ante dicha situación fue la posible afección de las lluvias torrenciales (temporal Gloria) que se produjeron en la comarca de la Safor días atrás y que produjeron grandes riadas y considerables modificaciones en los hábitats del río. Por este motivo, se creyó que esta alteración producida en el río causó graves afecciones sobre la biodiversidad provocando así la falta de especímenes que nos encontramos durante dicha campaña. Pero sí se tomaron mediciones sobre las distintas características físico- químicas presentes durante ese día en el río en los 5 puntos de muestreo, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 11. Parámetros físico-químicos obtenidos en los puntos de muestreo para la primera campaña (17/02/2020).

Punto de muestreo	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Oxígeno disuelto (mg/L)	Turbidez (NTU)	pH	Temperatura del agua ($^{\circ}\text{C}$)
G-1	603	10.66	3.25	8.67	14.20
Rg-2	606	9.94	6.23	8.65	14.60
Po-3	593	8.82	3.67	8.67	14.30
Vi-4	587	8.04	0.22	8.55	13.10
Vi-5	586	8.11	1.00	8.61	19.90

Segunda Campaña. Se realizó a finales del mes de Julio. En esta ocasión sí aparecieron peces y fueron capturados en cantidad suficiente para los análisis. Se recogieron diversas especies piscícolas, aunque finalmente se dejaron en libertad varios ejemplares para tratar de tener la mayor muestra homogénea posible y además se procuró capturar los ejemplares necesarios, ya que para la realización de los análisis se requiere un mínimo de aproximadamente 600 gramos de material biológico. Para todos los puntos se capturaron y se conservaron especímenes de barbo (*Luciobarbus guiraonis*), a excepción del punto G-1 en el cual por falta de esta especie se tomaron como muestra para el análisis los ejemplares de carpín (*Carassius carassius*) (Tabla 12).



Ilustración 7. Muestreo de peces en el punto Po-3 mediante pesca eléctrica (izquierda) y medición de los ejemplares capturados (derecha).

Tabla 12. Resumen de las capturas de pesca eléctrica para la segunda campaña (22/07/2020).

Punto de Muestreo	Tiempo de Muestreo	Especie capturada	Nº de ejemplares
G-1	60 minutos	<i>Carassius carassius</i>	36
Rg-2	55 minutos	<i>Luciobarbus guiraonis</i>	4
Po-3	20 minutos	<i>Luciobarbus guiraonis</i>	11
Vi-4	40 minutos	<i>Luciobarbus guiraonis</i>	7
Vi-5	20 minutos	<i>Luciobarbus guiraonis</i>	8

La totalidad de las capturas realizadas mediante la pesca eléctrica se encuentran en el Anejo III. Además, se volvieron a medir los distintos parámetros físico- químicos del río en los distintos puntos de muestreo (Tabla 13). Para esta campaña no aparecen datos de oxígeno disuelto en el agua ni la temperatura de la misma, debido a un fallo técnico del aparato el mismo día de campo.

Tabla 13. Parámetros físico- químicos obtenidos en los puntos de muestreo para la segunda campaña (22/07/2020).

Punto de muestreo	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Turbidez (NTU)	pH
G-1	620	4.25	8.63
Rg-2	634	0.53	8.75
Po-3	645	3.67	8.54
Vi-4	665	0.00	8.27
Vi-5	662	0.36	8.54

Los análisis de las muestras biológicas de peces indicaron que ningún pesticida superó los límites de detección. Sin embargo, si se detectó mercurio en todas las muestras enviadas (Tabla 14). Nuestros resultados se pueden contrastar con los obtenidos por V. Belenguer y colaboradores (en el ámbito del proyecto SCARCE, de la convocatoria Consolider-INGENIO), en su TFG basado en la presencia de dichos compuestos en las aguas y peces del Júcar. Ellos detectaron 17 pesticidas en las muestras de peces (en el año 2012). Este número, mucho mayor al nuestro, puede deberse a un uso más amplio de pesticidas en aquella cuenca, y también puede ser debido a que los instrumentos que emplearon para los análisis de estos compuestos fueron más precisos que los empleados en nuestros análisis. Esto se evidencia en el hecho de que el límite de detección que presentaban dichos instrumentos era de ng/L, una precisión mayor en sus límites de detección que la nuestra de $\mu\text{g}/\text{L}$. El equipo empleado en aquel estudio fue un cromatógrafo líquido y de masas acoplado (LC-MS/MS), concretamente el Agilent 1260 Infinity system (Agilent Technologies, Palo Alto, California, USA). Por otro lado, cabe destacar que obtuvieron la presencia del pesticida clorpirifós, siendo este uno de los cinco pesticidas más comunes en los ríos de la Demarcación Hidrográfica del Júcar.

El mercurio fue analizado también, aportando resultados de interés. Se observa en la siguiente tabla que, a medida que nos vamos acercando a la desembocadura, la concentración de mercurio en las muestras de peces fue disminuyendo en general, a excepción de las muestras recogidas en el punto Vi-4. Esta reducción en cuanto a la concentración de mercurio podría indicar que este no llega a las aguas del río en una zona puntual entre las zonas de muestreo, sino que se encuentra ya presente en las aguas del río (y probablemente en sus sedimentos) antes de llegar al punto de referencia Vi-5. Esto indicaría que posiblemente el mercurio venga del embalse de Beniarrés o desde aguas arriba de éste; en los sedimentos del embalse puede existir una acumulación de dicho elemento, que puede proceder de actividades industriales más arriba en la cuenca vertiente.

Tabla 14. Resultados de pesticidas en peces obtenidos en la segunda campaña (22/07/2020).

Punto de muestreo	Mercurio $\mu\text{g}/\text{Kg}$
G-1	22
Rg-2	48
Po-3	151
Vi-4	58
Vi-5	176

Según el ministerio de consumo se permite que, según el tipo de pescado, se puedan llegar a obtener valores de entre 500 y 1000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de mercurio. Por lo tanto, aunque se hayan detectado estos valores bajos, aún quedan considerablemente por debajo del umbral máximo permitido para especies piscícolas. Estos valores límites seguidos por el ministerio de consumo se encuentran de acuerdo según el Reglamento 78/2005 de la Unión Europea que modificó el Reglamento 466/2001, del 8 de marzo en su apartado referente a los metales pesados.

En cuanto a sus efectos sobre los peces, se ha estudiado en poblaciones de *Salvelinus alpinus* (una especie de salmónido de alta montaña). Los resultados indicaron que, al exponerse a concentraciones elevadas, éste elemento afectó notablemente a las branquias de los especímenes, cambiando la estructura de las células epiteliales de dicho órgano, así como las modificaciones presentes en las células olfativas ciliadas que aparecieron tras 24 horas de exposición. En cuanto al hígado, el mercurio causó efectos drásticos provocando necrosis severa y diferentes alteraciones de la organización citoplasmática (De Oliveira Ribeiro et al., 2002).

El principal problema de la presencia de este compuesto en los ecosistemas acuáticos es que se puede llegar a producir tanto una bioacumulación como una biomagnificación en la cadena trófica. Es un veneno acumulativo que atraviesa la barrera hemato-encefálica, llegando a provocar daños cerebrales irreversibles en las poblaciones humanas que ingieren organismos que presenten concentraciones por encima de los límites permitidos de este compuesto. La forma más común de encontrar el mercurio en especies piscícolas es en su forma orgánica, ya que es la más soluble en tejidos grasos de animales y además la más tóxica.

Aunque los valores de mercurio obtenidos en los análisis no superan el límite máximo permitido, pero en comparación con los pesticidas es el que se encuentra a una concentración más cercana de sobrepasar su límite permitido. Entre el punto de muestreo en el que la concentración de mercurio fue mayor, 176 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en el punto Vi-5, y el primero de los límites establecidos podemos ver que este es aproximadamente 3 veces menor. En futuros estudios se debería de tratar de llevar un seguimiento más cercano sobre la evolución de la presencia de este metal pesado en las especies piscícolas presentes en el tramo bajo del río Serpis.

5.6 Modelación de la temperatura del agua

Una vez aplicado el modelo SWTM, en función de la temperatura del aire (estación meteorológica de Villalonga) se obtuvo para cada día la temperatura del agua estimada por el modelo. Dicho valor se compara con la temperatura media diaria del agua (medida con los registradores), y dicha regresión nos indica la calidad de ajuste del modelo; un buen modelo resulta fiable para predecir temperaturas del agua en periodos previos a nuestras mediciones, o futuras a partir de escenarios de cambio climático. A continuación, se muestran los resultados del ajuste de los modelos para cada uno de los puntos donde se tomaron datos. El ajuste de los datos se observó en gráficas en Excel, valor observado *versus* calculado, y con su R^2 de ajuste lineal. Se muestran por separado el R^2 al calibrar el modelo (aprox. 2 meses de datos) y por otro lado en validación (1 mes).

Por regla general se obtuvieron valores de R^2 no elevados, tanto en calibración como en validación. Por este motivo, se tuvo que considerar que una R^2 de validación comprendida entre 0.6 y 0.7 se podría clasificar como un modelo “aceptable” sobre la estimación de la temperatura del agua. Y los modelos que presentaron una R^2 con valores de 0.7 o mayores se clasificaron como “buenos”. Para el modelo de Villalonga, en la calibración del modelo se obtuvo una R^2 de 0.94, siendo esta la más alta. Este caso fue especial, ya que el periodo de calibración de este modelo cuenta con más meses que el resto, porque se usaron un total de 9 meses (2018-2019) en lugar de 2 meses como presentaban los otros modelos. Esto indica que sería necesario un mayor periodo de calibración con datos de temperatura del agua, en estudios futuros, para obtener modelos más fiables.

A pesar de que el modelo de Villalonga presentó la mejor calibración (Figura 5) de todos los modelos, la validación presentó un R^2 de 0.54, clasificándolo, así como “no aceptable”. Esto pudo deberse a que el mes de febrero de 2020 fue bastante más cálido que el de 2019, ya que la diferencia de la temperatura media del aire entre febrero de ambos años fue de 9.05 °C (diferencia en la estación meteorológica empleada), y esto puede hacer que los parámetros del modelo no sean los mejores para esta situación tan distinta (es decir, la respuesta física del agua en dicho punto no es la “esperada” con los parámetros del modelo). La razón puede ser que, por la cercanía del punto de estudio a la salida del Barranc del Infern, la baja insolación en dicho tramo encañonado, así como la aportación de aguas subterráneas en el mismo, puedan mitigar o suavizar la influencia de dichas diferencias de insolación, en comparación con otros tramos aguas abajo del río, donde la insolación pueda ser mayor y donde las aportaciones subterráneas se reducen o desaparecen. Y así en este caso, puede provocar que una mayor temperatura del aire no se refleje en subidas de temperaturas del agua cuando hay cambios tan bruscos en invierno.



Figura 5. Correlación entre la temperatura del agua estimada y la observada para la calibración en el tramo de Villalonga.

En cuanto a la validación de los demás modelos, obtuvimos como resultados que únicamente el modelo de Potries se puede clasificar como “bueno”. Los modelos de Abajo Azud, Arriba Azud y Villalonga en la Fábrica del Cèntim se pudieron clasificar como “aceptables” y, por último, los modelos de Gandía, Real de Gandía y Villalonga se clasificaron como “no aceptables” al presentar las R^2 más bajas de los modelos al no superar el valor 0.6.

Contrastando nuestros resultados con los modelos del estudio realizado por M. Sohrabi et al. (2017) (quienes desarrollaron en EE.UU. el modelo empleado), vemos que obtuvieron unos valores de ajuste para sus modelos en la fase de calibración y en validación superiores a los realizados en este

trabajo. Esto es debido a que en su estudio para realizar la calibración de sus modelos contaron con un rango mayor de datos de temperatura del aire y del agua, desde agosto de 2010 hasta agosto de 2012, mientras que en el presente trabajo solo se pudieron realizar las calibraciones, en la gran mayoría de los puntos, con los meses de marzo y abril de 2020.

5.7 Variación de los hábitats

En primer lugar, la tabla siguiente muestra las fechas de los vuelos realizados. El vuelo correspondiente a enero no pudo realizarse a tiempo, debido a las inclemencias climáticas (temporal Gloria) y se pospuso a los primeros días de febrero.

Tabla 15. Mes y fecha concreta de los vuelos de dron realizados para elaborar planos de hábitats entre julio de 2019 y febrero de 2020.

Mes	Fecha
Julio	23/07/2019
Agosto	29/08/2019
Septiembre	27/09/2019
Octubre	08/11/2019
Diciembre	28/12/2019
Enero	07/02/2020
Febrero	29/02/2020

Una vez realizada la identificación visual de los mesohábitats y los microhábitats en el tramo elegido de Villalonga (arriba de la “presa”) se calcularon las áreas y los perímetros para cada uno de ellos, en cada una de las siete ortofotos (7 meses) elaboradas con vuelos del dron. Por brevedad, todos los cálculos realizados para los cálculos citados anteriormente aparecen en el Anejo I.

Con los valores de las áreas se realizó una comparativa en forma de gráfica de barras acumuladas para observar la variación de los distintos tamaños tanto para los distintos microhábitats como para los mesohábitats, según el mes del vuelo (Figura 6). En cuanto a los mesohábitats, se puede apreciar como el hábitat más extendido es el hábitat lento seguido de las corrientes. Los mesohábitats clasificados como barra desnuda se mantuvieron aparentemente estables ya que aparece la misma proporción en el mes de julio y febrero, aunque hay que tener en cuenta que es un hábitat transitorio ya que debido al medio cálido en el que nos encontramos, será colonizado por la vegetación característica de ribera, como arbustos leñosos y herbáceas.

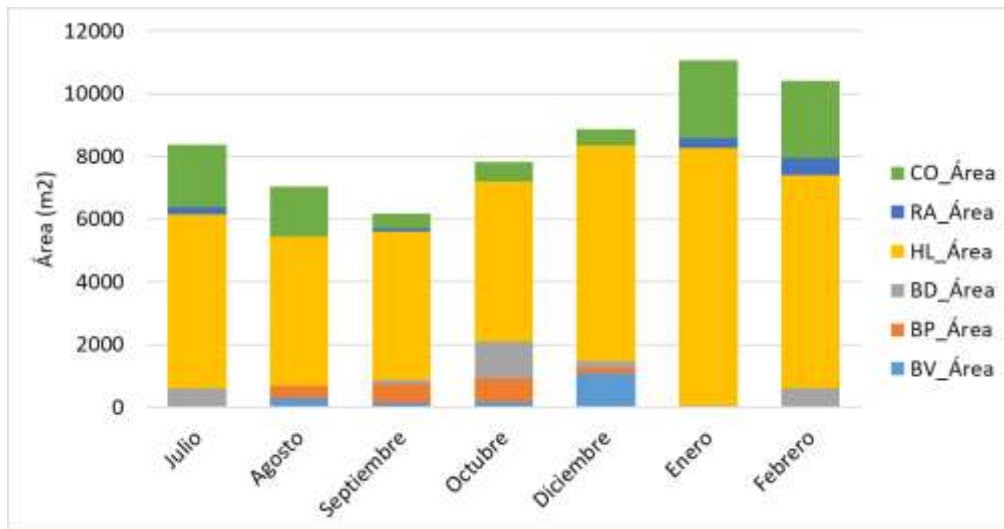


Figura 6. Área identificada para cada mesohábitat. La leyenda de códigos utilizada fue la siguiente: CO: corriente, RA: rápido, HL: hábitat lento, BD: barra desnuda, BP: barra pionera, BV: Barra vegetada.

Los resultados han mostrado que después del temporal Gloria (vuelos de enero-febrero), el área de los hábitats de corriente y rápido resulta relevante, en comparación con la situación anterior, lo que supone una mayor diversidad de hábitats y por tanto un potencial mejora para la biodiversidad de macroinvertebrados y peces. Las imágenes si han permitido ver un hábitat totalmente nuevo, un rápido (RA) que antes no estaba presente y que aumenta la diversidad de hábitats (vuelos enero y febrero). Las corrientes son importantes para la fauna acuática, ya que este hábitat es usado por los peces de la familia de los ciprínidos en su época de freza. A su vez, estos mesohábitats son áreas de gran biodiversidad de especies de macroinvertebrados que se encuentran ligadas a las corrientes, como pueden ser los incluidos en los órdenes de Ephemeroptera, Plecoptera y Trichoptera (generalmente llamados los “taxones EPT”).

Los resultados también mostraron algunas limitaciones de la metodología basada en drones, que se está extendiendo debido a la facilidad y bajo precio de estos medios para obtener modelos digitales del terreno y ortofotos de modo frecuente. Concretamente se ve la limitación de que el nivel del agua no siempre se puede predecir y éste va a determinar qué formas fluviales se pueden ver emergidas y cuáles no. Después del temporal Gloria una gran barra se formó en el tramo, sin embargo, al haber niveles de agua en general mayores, esta barra no se ve en toda su extensión, aunque si aparece en la figura en las barras apiladas del mes de febrero. Como se ha mencionado, este es un hábitat pionero, es decir importante para la futura colonización de especies vegetales. Además, está compuesta de un sustrato muy limpio y permeable de valor óptimo para la reproducción de los peces litófilos (que frezan en la grava), como el cachuelo valenciano.

Cómo se puede apreciar, debido a las lluvias torrenciales ocasionadas por el temporal Gloria, la configuración morfo-dinámica del río cambió completamente a finales de enero y en adelante (vuelos de enero y febrero). Estos cambios se aprecian en la baja variabilidad de mesohábitats clasificados y en la desaparición de las unidades de barra pionera, debido al aumento del caudal del río (y nivel del agua) que tapó estas unidades. La gran crecida de enero (con una media diaria de 240 m³/s) transportó gran cantidad de material sedimentario, creando barras de grava nuevas en el tramo cuando se depositaron dichos materiales en el lecho. Como se ha mencionado antes, una de las limitaciones visuales de estos estudios con foto aérea reside en la importancia del caudal que circule en el río el día que se tome la foto, ya que este limitará el tipo de hábitats identificables.

A una escala más detallada, en la Figura 7 se muestra la comparativa de los microhábitats, donde se puede apreciar más eficazmente la reducción del número de microhábitats distintos (diversidad) y el cambio en su distribución. En los meses de julio y agosto predominaban en mayor extensión los hábitats lentos con presencia de algas (HL-AG) y los hábitats lentos en los cuales se podía apreciar el sustrato del fondo (HL-SU). Como consecuencia de las lluvias producidas y el aumento del caudal medio en los meses siguientes, el tipo de microhábitat lento con agua turbia (HL-AT, que impiden ver el sustrato del río) aumentó considerablemente tanto en septiembre como en enero, mes en el que además el microhábitat de corriente con agua turbia (CO-AT) fue el más significativo de todos ellos debido a la intensidad de las lluvias.

Por este motivo en los meses posteriores a septiembre se puede observar la bajada en el tamaño de los hábitats con algas ya que estas fueron arrastradas por la intensa corriente ocasionada. De igual forma se puede ver como el hábitat lento con sustrato visible (HL-SU) aumenta considerablemente al desaparecer dichas algas. Por ultimo cabe destacar el aumento producido en la extensión total de los microhábitats (área total de lámina de agua) debido al aumento de la sección y nivel del río y a la unificación de dichos microhábitats, en comparación con la fragmentación observada en meses previos.

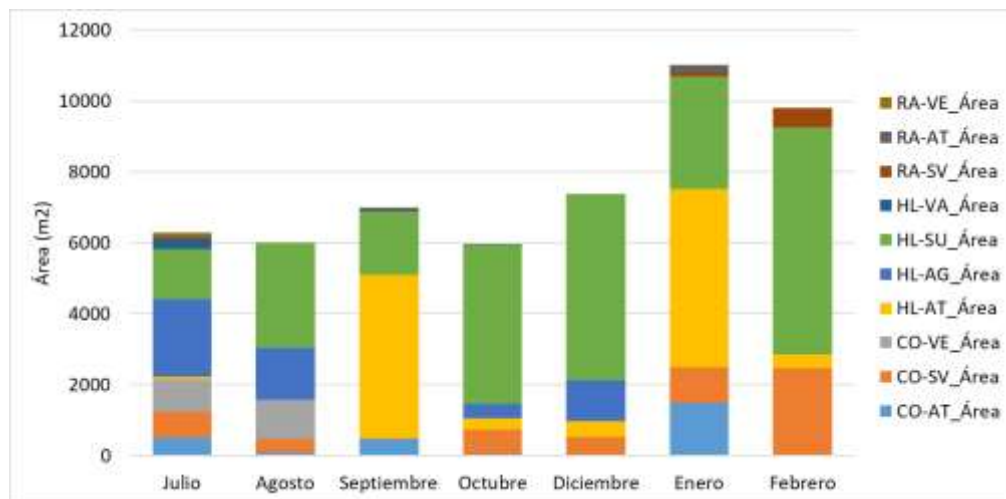


Figura 7. Área identificada para cada microhábitat. La leyenda de códigos utilizada fue la siguiente: RA-VE: rápido con vegetación, RA-AT: rápido con agua turbia, RA-SV: rápido sin vegetación, HL-VA: hábitat lento con vegetación acuática, HL-SU: hábitat lento con sustrato visible, HL-AG: hábitat lento con algas, HL-AT: hábitat lento con agua turbia, CO-VE: corriente con vegetación, CO-SV: Corriente sin vegetación, CO-AT: corriente con agua turbia.

Posteriormente, se analizó la proporción entre el perímetro y el área del mesohábitat y el microhábitat, como se ve en la figura 8; éste ratio es un indicador de la complejidad de las formas. Los cambios temporales se explican aquí, solo para los hábitats presentes en la mayoría de los 7 meses. A escala de mesohábitat, los que reflejan la lámina de agua (no barras) muestran una clara línea descendente, es decir que, para los mesohábitats de corriente y hábitat lento, este cociente desde julio hasta febrero se redujo casi a la mitad. Es decir, cada vez los mesohábitats tenían formas más simplificadas y formaban figuras menos complejas; esto se produce por el hecho de que el río presentaba un mayor caudal para estos meses. El otro mesohábitat que aparece en la gran mayoría de los meses es la barra desnuda, este no presenta una tendencia clara como los dos anteriores. Estas subidas y bajadas pueden deberse a que este es un mesohábitat muy afectado por el tamaño de la lámina de agua, por lo tanto, la identificación del área real de la barra puede resultar complicada mediante fotos aéreas, pues suele estar parcialmente sumergida.

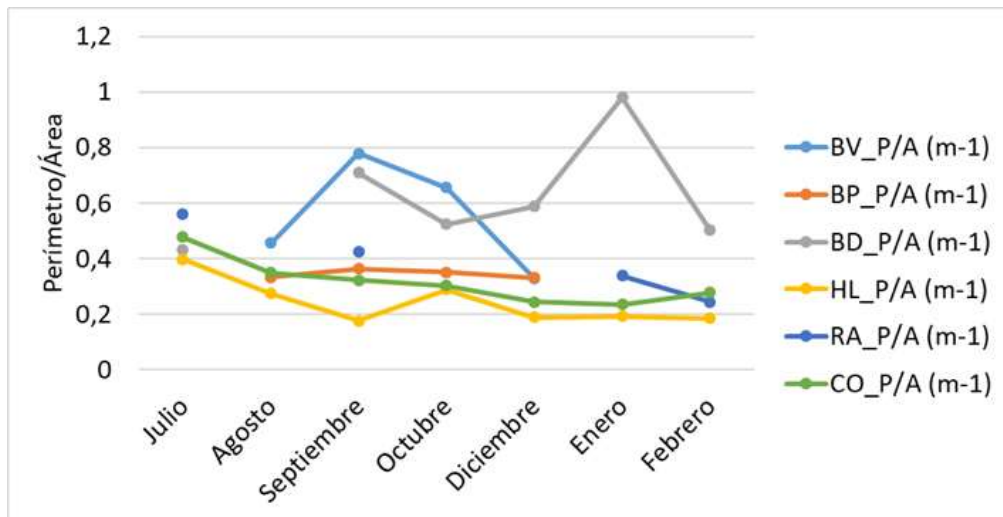


Figura 8. Proporción de Perímetro/Área para los distintos mesohábitats. La leyenda de códigos utilizada fue la siguiente: CO: corriente, RA: rápido, HL: hábitat lento, BD: barra desnuda, BP: barra pionera, BV: Barra vegetada

Para los microhábitats (Figura 9) también se puede apreciar una tendencia descendente para el cociente perímetro/área en el microhábitat lento con sustrato visible (HL-SU) y corriente sin vegetación (CO-SV), presentes en las 7 campañas. Por otro lado, los microhábitats de corriente con agua turbia (CO-AT) y hábitat lento con agua turbia (HL-AT) muestran ascensos y descensos que se relacionan con los niveles del río y los episodios de lluvias durante cada periodo. Los primeros episodios de lluvia menos torrenciales aumentaron la turbidez en los microhábitats de corriente; ahora bien, después de la lluvia ocurrida en enero, una vez se redujo el caudal los microhábitats de corriente casi desaparecieron, dejando paso a los microhábitats lentos.

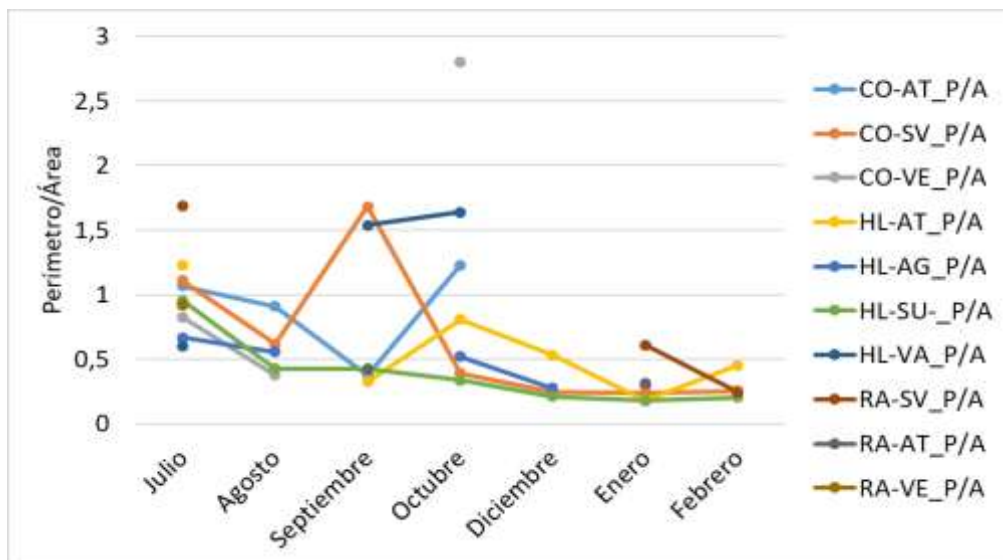


Figura 9. Proporción Perímetro/Área para los microhábitats. Leyenda: RA-VE: rápido con vegetación, RA-AT: rápido con agua turbia, RA-SV: rápido sin vegetación, HL-VA: hábitat lento con vegetación acuática, HL-SU: hábitat lento con sustrato visible, HL-AG: hábitat lento con algas, HL-AT: hábitat lento con agua turbia, CO-VE: corriente con vegetación, CO-SV: Corriente sin vegetación, CO-AT: corriente con agua turbia.

6. CONCLUSIONES

A continuación, se explican brevemente las conclusiones obtenidas durante los muestreos y los análisis realizados en este trabajo fin de grado, junto a las recomendaciones de mejora del ecosistema fluvial que se consideran relevantes en algunos aspectos concretos:

- El conjunto de las 5 campañas de campo realizadas (toma de muestras y medición de características físico-químicas) han permitido caracterizar los parámetros básicos de calidad de agua relacionados con el hábitat para los peces; éstos indicaron valores aceptables en el tramo del río Serpis entre Villalonga y la EDAR de Gandía, entre febrero y julio de 2020.
- El ajuste de los modelos de temperatura del agua, en 7 puntos del río, obtuvo un valor medio de 0.66 en la calibración y un valor medio de 0.59 en la validación. Sería deseable la continuación de la toma de datos de la temperatura del agua de aproximadamente un año, con los que se estima que se obtendría unos modelos bien ajustados, comparables a los de los autores del método empleado. Dichos modelos podrían emplearse para predecir la temperatura del agua en periodos pasados o en escenarios futuros de cambio climático.
- Las mediciones y los cálculos de la concentración de nitratos, en cuatro campañas de muestreo, mostraron una tendencia general a aumentar aguas abajo. Sin embargo, puesto que en el último sub-tramo (Gandía) su concentración no sigue aumentando, se ha formulado la hipótesis de que esto sea debido a la dilución por la entrada de caudal del río Vernisa y el barranco de la Murta. Sin embargo, como situación general fuera del periodo estudiado con abundantes lluvias, podemos suponer que dicha reducción de la concentración no se produce durante la mayoría del año, cuando el río y el barranco mencionados se encuentran secos.
- La concentración de nitratos en el agua presentó unos valores no preocupantes, por debajo de los límites legales establecidos para este compuesto. Ahora bien, las zonas que presentaron concentraciones más altas de nitratos de 2 mg/L o más, corresponden a las concentraciones normales para zonas de intensa actividad agrícola. Las concentraciones en agua son aceptables, pero la proliferación de algas observada desde febrero hasta junio hace pensar que la temperatura y los nitratos juegan un papel muy importante en dicha proliferación, y que gran cantidad de ellos son asimilados por las algas. Este hecho sugiere el gran interés de un estudio más profundo de los nutrientes y la temperatura como factores del desarrollo algal en el río Serpis, no olvidando que su proliferación es un indicador de que algo en el ecosistema no funciona de modo natural y que además esto afecta a los municipios en cuanto al disfrute de dicho río por las poblaciones afectadas (baño, paseo).
- Si bien se ha detectado los valores más elevados de nitratos entre abril y junio, las limitaciones del confinamiento durante la crisis del COVID-19 no han permitido hacer un estudio temporal más exhaustivo. Sería deseable realizar dicho estudio, con una escala espacial y temporal más detallada, que permita descubrir en qué lugares y en qué momento del tiempo se produce la máxima concentración de nitratos.
- El conjunto de estos modelos de temperatura y de concentración de nitratos ha supuesto el primer paso para la modelación de los parámetros físico- químicos en el río Serpis a una escala espacial amplia de todo el tramo, que comprende el río Serpis desde Villalonga hasta la EDAR de Gandía-La Safor. Dichos modelos podrían perfeccionarse y completarse para aportar una mayor y mejor información a los gestores del agua y del medio ambiente, y por supuesto en los ayuntamientos de la ribera del Serpis.
- La presencia de pesticidas en aguas y peces ha dado concentraciones muy bajas o inexistentes para la gran mayoría de puntos de muestreo en las campañas realizadas en febrero y julio. Sin embargo, las dos campañas estuvieron separadas varios meses y resulta

difícil ajustarse a la ocurrencia de más tratamientos en campo, concretamente en este caso por la crisis sanitaria del COVID-19 y el confinamiento. Por ello este estudio no ha podido determinar la máxima concentración y su momento con fiabilidad, y no se puede descartar que los pesticidas tengan un efecto sobre las poblaciones de organismos acuáticos. Sería muy conveniente seguir estudiando su presencia y concentración con un período más amplio y mayor frecuencia, ya que los muestreos programados por la administración pública están muy separados en el tiempo.

- Todas las muestras de peces indicaron la presencia de mercurio, con una tendencia espacial en general descendente hacia aguas abajo; ello sugiere que la fuente puede estar en un punto superior a Villalonga, que podría ser el agua y sedimentos del embalse de Beniarrés y otros puntos aguas arriba de éste. En nuestra opinión, la administración pública debería tomar muestras de sedimentos en dicho embalse y hacer públicos los resultados, dada la importancia de dicho elemento para la salud. De igual modo sería interesante seguir analizando las concentraciones de mercurio en peces, para observar en mayor detalle su tendencia espacial y temporal, e intentar determinar su fuente, con el objetivo de recomendar una solución efectiva.
- La determinación de las zonas más afectadas por fertilizantes y pesticidas es importante para hacer recomendaciones para reducir su entrada en las aguas como contaminación difusa. Una medida general de mejora del ecosistema puede ser la mejora de la conectividad fluvial, ya que cuando se producen eventos de crecidas, la posterior recolonización por invertebrados y peces resulta afectada negativamente (o completamente impedida) por las barreras. Los organismos acuáticos, desde los microorganismos más pequeños a los peces, ejercen una función en el ecosistema, procesando la materia orgánica y la energía disponible. Así pues, las alteraciones físico-químicas y las barreras afectan al ecosistema, es decir que pueden afectar de modo visible a los nutrientes y a los procesos de eutrofización. La mejora de la situación de barreras como la presa de Villalonga, el azud de EnCarroz y el azud de Març (modificación o reforma del azud, o construcción de pasos de peces) pueden ayudar a dicha recolonización de invertebrados y peces, y por lo tanto a todo el ecosistema.
- La identificación visual de los distintos hábitats a partir de ortofotos ha dado buenos resultados en general. Después del temporal Gloria (vuelos de enero-febrero), el área de los hábitats de corriente y rápido resulta relevante, en comparación con el año 2019, lo que supone una mayor diversidad de hábitats y por tanto una potencial mejora para la biodiversidad de macroinvertebrados y peces. Además, se observó un hábitat totalmente nuevo, un rápido que antes no estaba presente. Las corrientes son importantes para la fauna acuática, ya que este hábitat es usado por los peces de la familia de los ciprínidos para la puesta (freza) y son áreas de gran biodiversidad de especies de macroinvertebrados, indicadores de la calidad del agua y alimento de las especies de aves y peces.
- La crecida de importante magnitud durante el temporal Gloria, que alcanzó un pico horario de 325 m³/s el 20 de enero de 2020, supuso cambios importantes en la configuración morfológica del tramo, así como en las características de los mesohábitats y microhábitats. Además, a corto plazo los cambios incluyeron la eliminación de gran cantidad de cañas y sus rizomas, así como la creación de nuevos hábitats de barras de grava que pueden ser colonizados por la vegetación, y que pueden suponer un sustrato valioso para los macroinvertebrados y peces del río Serpis.
- Otro tipo de medidas que deberían promoverse son la mejora de la vegetación nativa y el control de especies invasoras. Concretamente para crear zonas de amortiguación con vegetación de ribera (zonas buffer), y para favorecer las prácticas agrícolas ambientalmente sostenibles mediante planes o programas oficiales como existen en otros países (*Best*

Management Practices), que reducen la llegada de fertilizantes y pesticidas a las aguas, y financian el desarrollo de las franjas de vegetación ribereña en zonas agrícolas para proteger de dichos químicos al cauce principal. Como ejemplo tenemos el programa de **Conservation Reserve Program** de los EEUU. Dicho programa, de largo recorrido desde 1985, aporta fondos para la conservación en terrenos privados y ha conseguido mejoras de la calidad del agua, reducción de la erosión y mejora del hábitat para especies amenazadas. La Universidad de Georgia (EEUU) durante 9 años, registró los niveles fertilizantes que llegaban al agua desde una fuente de aplicación, y demostró que dichas franjas riparias eliminaban hasta un 60% del nitrógeno de las aguas, y al menos un 65% del fósforo que era aplicado en las fuentes. En general podemos decir que dichas franjas riparias amortiguadoras o reguladoras (áreas buffer) resultan actualmente una medida crucial para mejorar la calidad de las aguas y reducir la contaminación.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2019). Chlorpyrifos. Department of Health and Human Services. <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=493&tid=88> (última consulta 10/06/2019).
- Antón, A., Lizaso, J. (2001). Fundación ibérica para la Seguridad alimentaria. Tomo XXX. Nitritos, Nitratos y Nitrosaminas. Formato PDF. España–Madrid.
- Arauzo, M., Valladolid, M., Bastida, J. J., Gutiérrez, C. (2006). Dinámica espacio-temporal del contenido en nitrato de las aguas superficiales y subterráneas de la cuenca del río Oja (La Rioja, España): Vulnerabilidad del acuífero aluvial. *Limnetica*, ISSN 0213-8409, Vol. 25, No. 3, 2006, pags. 753-762.
- Belenguer, V. (2012) Patrones de presencia y concentración de pesticidas en peces a lo largo del río Júcar. Trabajo fin de grado de la Universitat Politècnica de València. Valencia.
- Capkin, E., Altinok, I., Karahan, S. (2006). Water quality and fish size affect toxicity of endosulfan, an organochlorine pesticide, to rainbow trout. *Chemosphere*, 64(10), 1793-1800.
- Carriquiriborde, P. (2010). Toxicidad de glifosato en peces autóctonos: Estudios de laboratorio y campo. En: Camino, M y Aparicio, V.(Ed.). Aspectos Ambientales del Uso de Glifosato. Ediciones INTA.
- De Oliveira Ribeiro, C. A., Belger, L., Pelletier, É., Rouleau, C. (2002). Histopathological evidence of inorganic mercury and methyl mercury toxicity in the arctic charr (*Salvelinus alpinus*). *Environmental Research*, 90(3), 217-225.
- Deb, N., Das, S. (2013). Chlorpyrifos toxicity in fish: a review. *Current World Environment*, 8(1), 77.
- Dezfúli, B. S., Simoni, E., Giari, L., Manera, M. (2006). Effects of experimental terbuthylazine exposure on the cells of *Dicentrarchus labrax* (L.). *Chemosphere*, 64(10), 1684-1694.
- Ferrando, M. D., Alarcón, V., Fernández-Casalderrey, A., Gamón, M., Andreu-Moliner, E. (1992). Persistence of some pesticides in the aquatic environment. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 48(5), 747-755.
- Garófano-Gómez, V., Martínez-Capel, F., Delgado-Artés, R. 2009. Les riberes del Serpis: Gestió de l'aigua per a la seua conservació. CEIC Alfons el Vell. Gandia. 224 p.
- Gormley, K. L., Teather, K. L. (2003). Developmental, behavioral, and reproductive effects experienced by Japanese medaka (*Oryzias latipes*) in response to short-term exposure to endosulfan. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 54(3), 330-338.
- Henao, B., Palacio, J. A., Camargo, M. (2005). Evaluación genotóxica de los plaguicidas cipermetrina y diazinón en tilapia roja (*Oreochromis sp.*). *Actualidades Biológicas*, 27(82), 43-55.

- Hussein, M. M. A., Elsadaawy, H. A., El-Murr, A., Ahmed, M. M., Bedawy, A. M., Tukur, H. A., Swelum, A. A.-A., Saadeldin, I. M. (2019). Endosulfan toxicity in Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) and the use of lycopene as an ameliorative agent. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 224, 108573.
- Iqbal, F., Qureshi, I. Z., Ali, M. (2004). Histopathological changes in the kidney of common carp, *Cyprinus carpio* following nitrate exposure. *J. Res. Sci*, 15(4), 411-418.
- Kerle, E. A., Jenkins, J. J., Vogue, P. A. (1994). Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection.
- Manirakiza, P., Covaci, A., Nizigiyimana, L., Ntakimazi, G., Schepens, P. (2002). Persistent chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls in selected fish species from Lake Tanganyika, Burundi, Africa. *Environmental Pollution*, 117(3), 447-455.
- Moore, A., Waring, C. P. (2001). The effects of a synthetic pyrethroid pesticide on some aspects of reproduction in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Aquatic Toxicology*, 52(1), 1-12.
- Mulholland, P. J., Helton, A. M., Poole, G. C., Hall, R. O., Hamilton, S. K., Peterson, B. J., ... Dodds, W. K. (2008). Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. *Nature*, 452(7184), 202-205.
- Plhalova, L., Stepanova, S., Blahova, J., Praskova, E., Hostovsky, M., Skoric, M., ... & Bedanova, I. (2012). The effects of subchronic exposure to terbuthylazine on zebrafish. *Neuroendocrinol Lett*, 33(Suppl 3), 113-119.
- Poleo, G., Aranbarrio, J. V., Mendoza, L., & Romero, O. (2011). Cultivo de cachama blanca en altas densidades y en dos sistemas cerrados. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 46(4), 429-437.
- Righton, D., Westerberg, H., Feunteun, E., Økland, F., Gargan, P., Amilhat, E., ... Acou, A. (2016). Empirical observations of the spawning migration of European eels: the long and dangerous road to the Sargasso Sea. *Science Advances*, 2(10), e1501694.
- Rivas Casado, M., Ballesteros Gonzalez, R., Wright, R., Bellamy, P. (2016). Quantifying the Effect of Aerial Imagery Resolution in Automated Hydromorphological River Characterisation. *Remote Sensing*, 8(8), 650.
- Sohrabi, M. M., Benjankar, R., Tonina, D., Wenger, S. J., Isaak, D. J. (2017). Estimation of daily stream water temperatures with a Bayesian regression approach. *Hydrological Processes*, 31(9), 1719-1733.
- Soso, A. B., Barcellos, L. J. G., Ranzani-Paiva, M. J., Kreutz, L. C., Quevedo, R. M., Anziliero, D., Lima, M., Silva, L. B. da, Ritter, F., Bedin, A. C., Finco, J. A. (2007). Chronic exposure to sub-lethal concentration of a glyphosate-based herbicide alters hormone profiles and affects reproduction of female Jundiá (*Rhamdia quelen*). *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 23(3), 308-313.
- Ullah, S., Zuberi, A., Alagawany, M., Farag, M. R., Dadar, M., Karthik, K., Tiwari, R., Dhama, K., Iqbal, H. M. N. (2018). Cypermethrin induced toxicities in fish and adverse health outcomes: Its prevention and control measure adaptation. *Journal of Environmental Management*, 206, 863-871.
- Velisek, J., Stara, A., Koutnik, D., Machova, J. (2014, febrero 6). Effect of Terbuthylazine-2-hydroxy at Environmental Concentrations on Early Life Stages of Common Carp (*Cyprinus carpio* L.) [Research Article]. *BioMed Research International*; Hindawi.
- Wendland, F., Kunkel, R., Bogena, H., Gömann, H., Kreins, P. (2007). Water fluxes and diffuse nitrate pollution at river basin scale: Coupling of agro-economic models and hydrological approaches. *Water Science and Technology*, 55(3), 133-142.
- Yasuno, M., Hirakoso, S., Sasa, M., Uchida, M. (1965). Inactivation of some organophosphorous insecticides by bacteria in polluted water. *Jikken Igaku Zasshi = Japanese Journal of Experimental Medicine*, 35(6).