

# El sistema de seguimiento de las aguas en el nodo LTER-Aigüestortes: tendencias e indicadores de los impactos de la deposición atmosférica de N y S

Ll. Camarero <sup>1</sup>, M. Aniz <sup>2</sup>

(1) Grupo de Biogeodinámica y Biodiversidad, Centro de Estudios Avanzados de Blanes, CSIC. C/ Accés a la Cala Sant Francesc, 14. 17300 Blanes, España

(2) Parque Nacional de Aigüestortes i Estany de Sant Maurici. C/ de les Graieres, 2. 25528 Boí. España

➤ Recibido el 15 de febrero de 2010, aceptado el 15 de marzo de 2010.

**Camarero, L., Aniz, M. (2010). El sistema de seguimiento de las aguas en el nodo LTER-Aigüestortes: tendencias e indicadores de los impactos de la deposición atmosférica de N y S. *Ecosistemas* 19(2):000-000.**

Durante el año 2008 se constituyó, en el Parque Nacional de Aigüestortes i Estany de Sant Maurici, el nodo LTER-Aigüestortes, perteneciente a la red LTER-España. El nodo lo constituyen varios grupos con un ya largo historial de investigaciones previas. En este artículo se presentan brevemente las actividades del nodo en su conjunto, y en más detalle el programa de seguimiento de la calidad y cantidad de las aguas, así como algunos resultados de este seguimiento referentes a los efectos de la deposición de N y S antrópicos sobre la dinámica biogeoquímica de las cuencas hídricas monitorizadas. Estos resultados muestran el incremento en la deposición de N durante la última década, y cómo los ríos reflejan este aumento e indican que las cuencas están saturadas de nitrógeno. En cambio los lagos no siguen necesariamente la tendencia, y actúan como biorreactores con capacidad de eliminación de N del ciclo de la cuenca. En lo que respecta al S, hay un desacoplamiento en las tendencias de las emisiones, deposición y la química de ríos y lagos. Esto puede interpretarse como una respuesta retardada a la reducción de las emisiones y deposición debida al efecto de los suelos de la cuenca.

**Palabras clave:** Ecosistemas acuáticos, Investigación ecológica a largo plazo, Pirineos

**Camarero, L., Aniz, M. (2010). Surface waters monitoring in the LTER-Aigüestortes node: trends and indicators of the impacts of N and S atmospheric deposition. *Ecosistemas* 19(2):000-000.**

In 2008, the node LTER-Aigüestortes was created in the Aigüestortes i Estany de Sant Maurici National Park. Several groups with a long record of previous research are involved in the node. In this paper, we present the activities of the whole node in brief, and the monitoring programme for the quantity and quality of surface waters in more detail. Some results from the monitoring are also presented, regarding the effects of the deposition of anthropogenic N and S on the biogeochemical dynamics of the monitored catchments. The results show the increase in the N deposition during the last decade, and how the streams reflect such an increase and indicate that the catchments are N saturated. In contrast, lakes do not necessarily follow this trend, and act as bio-reactors which eliminate N out of the cycling in the catchment. Regarding S, there is a decoupling in the trends of emissions, deposition and chemistry of lakes and streams. This can be interpreted as a delayed response to the reduction in emissions and deposition due to the effect of soils in the catchment.

**Keywords:** Aquatic ecosystems, Long term ecological research, Pyrenees

## Introducción

Uno de los componentes del cambio ambiental son las variaciones en los flujos atmosféricos de los elementos químicos. Éstos viajan largas distancias desde los lugares de emisión hasta depositarse en los ecosistemas receptores, en los cuales pueden manifestarse de diferentes maneras los efectos de tal deposición. De este modo, los efectos de los flujos elementales atmosféricos adquieren una dimensión planetaria. Estos flujos pueden tener causas naturales, como por ejemplo la

suspensión en la atmósfera de polvo que, desde zonas áridas y desérticas, atraviesa océanos y alcanza áreas remotas (Ginoux et al. 2001). Pero en muchos casos también hay un efecto antrópico. En general, las actividades humanas suponen una aceleración de algunos de los procesos que integran los ciclos globales de ciertos elementos. Esta aceleración es la causa de la acumulación de algunos compuestos de dichos elementos, que no pueden ser procesados de manera natural a la velocidad requerida para que el ciclo se reequilibre. El ejemplo paradigmático es la quema de combustibles fósiles. Los combustibles fósiles son reservorios de C, N y S que en condiciones naturales tardarían del orden de millones de años en ser reciclados. Sin embargo, la acción humana (extracción y quema) ha puesto en circulación una buena parte de estos elementos en tan sólo algunas décadas, con la consecuente acumulación en la atmósfera de sus formas oxidadas estables, esto es, CO<sub>2</sub> y ácidos sulfúrico y nítrico. La dispersión por vía atmosférica ha extendido sus efectos a escalas hemisférica y planetaria. Así, el CO<sub>2</sub> se postula como un importante agente antrópico que contribuye al cambio climático, mientras que N y S son los causantes de la lluvia ácida.

En el caso del S, la identificación del problema en primer lugar, y las consiguientes regulaciones y desarrollo técnico para disminuir sus emisiones han permitido empezar a revertir la situación. Hay evidencias claras de que la deposición atmosférica de S ha disminuido en respuesta a la reducción en las emisiones (Berge et al. 1999) y de que está mejorando el estado de los ecosistemas afectados por la acidificación (Skjelkvåle et al. 2005, Wright et al. 2005), aunque existe todavía incerteza sobre el grado de reversibilidad y su evolución temporal (Skjelkvåle et al. 2003, Wright et al. 2006). De cualquier modo es esperanzador constatar que el acuerdo de acción internacional puede ser una medida viable para la resolución de los problemas ambientales planetarios.

El caso del N es más complejo (Galloway et al. 2008). El N es un agente acidificante en sus formas más oxidadas, pero también es un nutriente esencial para los organismos y en estado natural es en muchos casos el elemento limitante para su desarrollo, a pesar de ser muy abundante en la atmósfera. Ello es debido a que su forma molecular gaseosa no es reactiva y puede ser utilizada tan sólo por algunos organismos fijadores de N. El efecto de las actividades humanas ha sido incrementar las formas de nitrógeno más reactivo y biodisponible. Además de la quema de combustibles fósiles, otras fuentes antrópicas de nitrógeno reactivo son la fijación industrial de N para fabricar fertilizantes químicos y la posterior utilización de éstos, el cultivo extensivo de leguminosas que favorecen la fijación de N gaseoso y lo introducen en el ciclo del N reactivo, y el manejo de estiércol y purines (muy ricos en N) en la ganadería y agricultura. Buena parte de este N utilizado en la agricultura y ganadería es exhalado del suelo a la atmósfera. En conjunto, se estima que la cantidad de nitrógeno reactivo que circula por la biosfera se ha duplicado como consecuencia de las actividades humanas (Galloway et al. 2004). Algunos efectos documentados de este incremento son la acidificación de aguas y suelos, eutrofización y toxicidad (por nitratos) en ecosistemas acuáticos y agua utilizada para consumo humano, cambios en la composición de especies y pérdida de diversidad en comunidades vegetales, alteraciones funcionales y mortalidad en plantas, y aumento de las emisiones de gases de N con efecto invernadero en suelos (Fisher et al. 2007).

Para evaluar el alcance y los impactos sobre los ecosistemas naturales del transporte a larga distancia de N y S, es necesario medir los flujos de estos elementos en lugares apartados de fuentes de emisión locales que puedan enmascarar los aportes que provienen de la contaminación de base a gran escala. Los enclaves de montaña ofrecen un escenario idóneo para esta tarea (Camarero et al. 1995). Además de estar generalmente alejados de grandes núcleos industriales y urbanos, se encuentran en altitudes por encima de la capa atmosférica de mezcla regional, enriquecida en aerosoles de origen local (Bacardit y Camarero 2009). Por tanto, las mediciones de las entradas atmosféricas tomadas en altitud reflejan mejor la composición de la atmósfera global. El que se trate de áreas naturales protegidas añade otras ventajas. Fundamentalmente, garantiza que las condiciones del entorno no van a variar (al menos en un periodo de tiempo razonablemente largo) debido a impactos locales, como puede ocurrir en lugares no protegidos. Esto es especialmente importante si se pretende mantener un seguimiento y obtener series de datos a largo plazo. Éstos son una herramienta imprescindible para detectar, entre otros cambios ambientales, cambios en los flujos de elementos y los ecosistemas receptores.

Enlazando con lo expuesto anteriormente, el agua puede utilizarse como un indicador de los flujos de N y S y de los procesos que los afectan (o son afectados). El agua que circula por una cuenca hidrológica integra de algún modo información sobre muchos de los procesos que acontecen en la cuenca y que tienen interés ecológico. Dichos procesos van transformando la composición del agua de la precipitación a medida que ésta circula por los diferentes ecosistemas (tanto terrestres como acuáticos) de la cuenca, dejando una señal química que es interpretable en términos de tasas a las que ocurren los procesos. Ejemplos de tales procesos son la meteorización de las rocas, la incorporación de nutrientes por las plantas, o la actividad microbiana en los suelos, en los biofilms de los lechos de los ríos y en los sedimentos de los lagos. Desde este punto de vista, el agua es el elemento que conecta todos los sub-sistemas dentro del ecosistema que puede considerarse que es, en un sentido amplio, la cuenca. La red hídrica de una cuenca se ha comparado al sistema circulatorio humano (Likens, 2004), donde la composición del agua refleja el estado ecológico de la cuenca de igual manera que un análisis de sangre da información sobre el estado de salud de una persona.

De acuerdo con esta filosofía, se ha establecido en el Parque Nacional de Aigüestortes i Estany de Sant Maurici (Pirineos Centrales) un nodo de la red de investigación ecológica a largo plazo LTER-España, que incluye, entre otras investigaciones y

seguimientos, un programa de seguimiento de calidad y cantidad de las aguas. Este programa, aunque formalizado dentro del nodo en el 2008, se inició de hecho en 1997. En este artículo describimos las actividades del nodo en general y las relacionadas con el agua en particular, y presentamos algunos resultados que se refieren a la deposición de N y S y sus efectos durante el período 1997-2008.

## El nodo LTER-Aigüestortes

El año 2008 se refundó la red LTER-Europa y, en su seno, se creó la red española LTER-España, a la que pertenece el nodo LTER-Aigüestortes (Camarero y Morguí, en prensa). El nodo agrupa equipos de varias instituciones que llevan ya muchos años desarrollando su investigación en el Parque, que puede ser calificada de facto investigación ecológica a largo plazo, o LTER en sus siglas inglesas. Las instituciones fundadoras del nodo son el mismo Parque Nacional, el CSIC (a través de su Observatorio Limnológico de los Pirineos-LOOP, uno de los sistemas observacionales del Centro de Estudios Avanzados de Blanes), el Institut Català de Ciències del Clima (IC3), la Universitat de Barcelona (a través de sus departamentos de Biología Vegetal y de Ecología), y el Centre de Recerca i Aplicacions Forestals (CREAF). Las investigaciones y seguimientos LTER están centrados en seis ámbitos temáticos de trabajo: Clima e hidrología, química atmosférica, biogeoquímica de las aguas superficiales, organismos acuáticos, flora terrestre y fauna terrestre. Hay definidas siete líneas de investigación en el nodo, que en algunos casos involucran actividades pertenecientes a diferentes ámbitos. La vocación de la red, y uno de sus valores añadidos más importantes, es promover y facilitar este cruce de información y conocimientos provenientes de ámbitos, disciplinas y metodologías diversas con el objeto de comprender en toda su amplitud los efectos del cambio ambiental. Las siete líneas de investigación son: contaminación atmosférica, cantidad y calidad de las aguas de ríos y lagos, reconstrucción paleoambiental, cuantificación de los flujos de carbono, evolución de los usos del suelo y cambios en la cubierta vegetal, cambios en la distribución de especies, poblaciones y comunidades, y cambios funcionales y fenológicos en organismos.

## La red de seguimiento de cantidad y calidad de las aguas de ríos y lagos

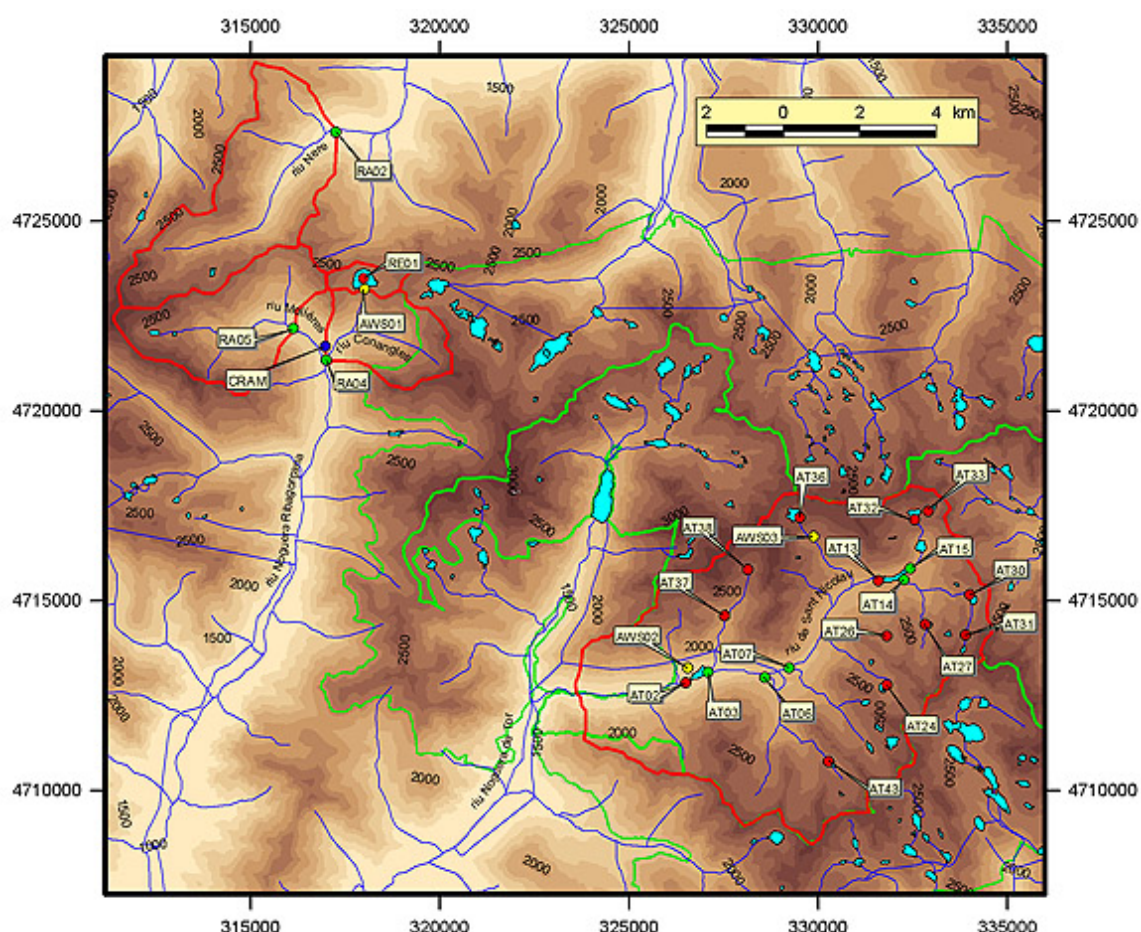
Esta red comprende una serie de puntos de muestreo de la red hidrológica de cuencas situadas en el Parque y su área de influencia, y está gestionada por el LOOP. La base de operaciones es el Centre de Recerca d'Alta Muntanya de la UB (CRAM). Las **Tablas 1** y **2** muestran el listado de todos los puntos muestreados. Las palabras 'estanh' y 'estany' son las denominaciones en aranés y catalán para los lagos de montaña, equivalentes a la palabra 'ibón' utilizada en Aragón. Los ecosistemas que son drenados por estas aguas comprenden bosques de ribera de montaña, hayedos, bosques de pino negro, praderas de alta montaña y zonas rocosas sumitales. El seguimiento se está realizando en tres áreas: en el Estanh Redon, en el Valle de Aran (cabeceras de los ríos Noguera Ribagorçana y Garona), y en el Valle de Sant Nicolau en el Parque Nacional (**Fig. 1**).

CÓDIGO	PUNTO DE MUESTREO	UTM-X	UTM-Y
RA04	Conangles	317108	4721626
RA05	Molières	316186	4722131
RA02	Nere	317038	4727412
AT03	Entrada Llebreta	326991	4713211
AT06	Barranc de Llacs	328614	4713027
AT07	Planell Aigüestortes	329046	4713297
AT14	Barranc Peixerani	332162	4715580
AT15	Barranc Redó-Bergús	332324	4715915

**Tabla 1.** Relación de los ríos muestreados con frecuencia quincenal

CÓDIGO	PUNTO DE MUESTREO	UTM-X	UTM-Y	Profundidad máxima (m)	Volumen (hm <sup>3</sup> )	Profundidad media (m)	Frecuencia
RE01	Redon	317920	4723508	73	7.75	32	M
AT02	Llebreta	326374	4712919	12	0.43	5	Q
AT13	Llong	331459	4715656	13	0.42	6	Q
AT20	Mussoles	330074	4710939	10	0.07	4	E
AT24	Dellui	331426	4713049	16	0.39	8	E
AT26	Corticelles	331588	4714228	9	0.04	4	E
AT27	Coma d'Amitges	332616	4714563	10	0.08	5	E
AT30	Nere	333752	4715299	15	0.28	7	E
AT31	Gavatxos Inferior	333730	4714260	9	0.06	4	E
AT32	Bergús	332389	4717127	18	0.53	9	E
AT33	Gelats de Bergús	332811	4717440	9	0.05	4	E
AT36	Contraix	329360	4717105	24	1.05	11	E
AT37	Sarradé	327435	4714552	15	0.29	7	E
AT38	Sarradé d'Amunt	328073	4715796	9	0.05	4	E

**Tabla 2.** Relación de los lagos muestreados. Frecuencia: M, mensual; Q, quincenal; E, estacional (en mayo, agosto y octubre).



**Figura 1.** Mapa de situación de los puntos de seguimiento de la química del agua en el nodo LTER-Aiguestortes. Los círculos verdes son ríos, los círculos rojos son lagos y los círculos amarillos son las estaciones meteorológicas donde se muestrea la precipitación atmosférica. Los códigos corresponden a los de las tablas 1 y 2. Las líneas verdes son los límites del Parque Nacional (trazo grueso) y su zona periférica (trazo fino). Las líneas rojas delimitan las cuencas de estudio.

La cuenca del Estanh Redon tiene una extensión de 1.5 km<sup>2</sup>. En la orilla del lago hay una pequeña estación de campo, equipada con una estación meteorológica automática. En el Estanh Redon se toman muestras de precipitación, de cinco puntos de la columna de agua (a 2, 10, 20, 35 y 60 m de profundidad) y de la salida del lago con una frecuencia mensual.



En el Valle de Aran se muestrean tres ríos: Nere (afuente del Garona), Conangles y Molières (afuentes del Noguera Ribagorçana). Las extensiones de las cuencas drenadas son: Nere 16.13 km<sup>2</sup>, Molières 12.7 km<sup>2</sup> y Conangles 7.9 km<sup>2</sup>. Estos tres ríos se muestrean con frecuencia quincenal.

En el Valle de Sant Nicolau el área cubierta por la red de muestreo es de 50.9 km<sup>2</sup> y comprende la zona aguas arriba del Estany de Llebreta. Aquí se toman muestras quincenalmente en dos puntos del eje principal del río de Sant Nicolau (AT03 y AT07) y en tres afluentes: el Barranc de Llacs (cuena de 10.5 km<sup>2</sup>), Barranc de Peixerani (5.3 km<sup>2</sup>) y Barranc de Redó-Bergús (4.4 km<sup>2</sup>). También quincenalmente se muestrea la salida del Estany de Llebreta y Llong. Además se hacen muestreos estacionales (tres veces al año en mayo, agosto y octubre) en los otros 11 lagos detallados en la **Tabla 2**. En las cercanías del Estany de Llebreta está la estación meteorológica dónde también se recogen muestras de la precipitación quincenalmente.

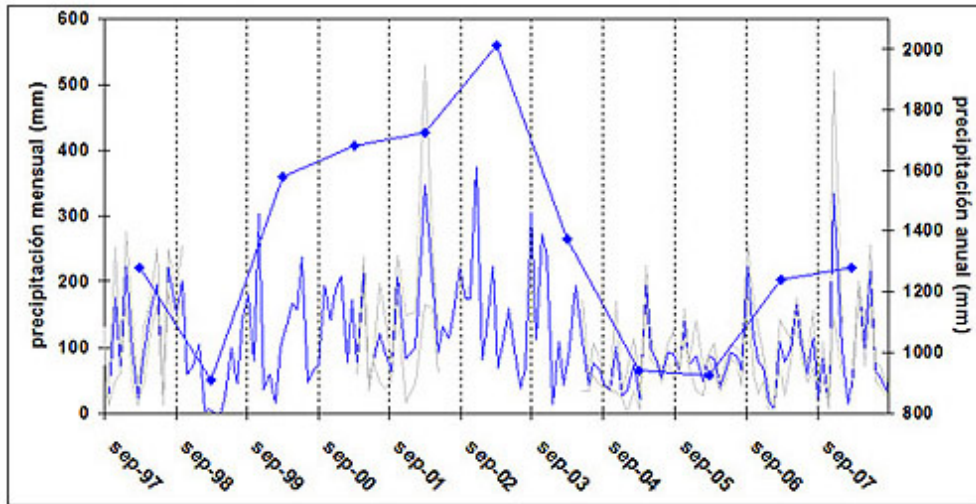
Los parámetros químicos que se determinan en estas muestras son: conductividad, pH, alcalinidad, cationes (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>) y aniones (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) mayoritarios, amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), silicio disuelto reactivo (DRSi), carbono inorgánico y orgánico disuelto (DIC, DOC), fósforo total (TP) y nitrógeno total (TN).

En cuanto a la medición de caudales, hay siete puntos de aforo: cinco en cuena del río de Sant Nicolau, uno en la cuena de Conangles y uno en la salida del Estanh Redon. Estos puntos de aforo son tramos de río con una forma del canal regular que permite mediciones fiables del caudal por el método de determinar la velocidad media del agua en la sección del canal con un correntímetro. En cada punto se ha calibrado el caudal que circula para diferentes niveles del agua, y se han instalado sensores de presión que registran el nivel cada 30 minutos para su conversión a caudal.

## Tendencias en la deposición de N y S durante la última década

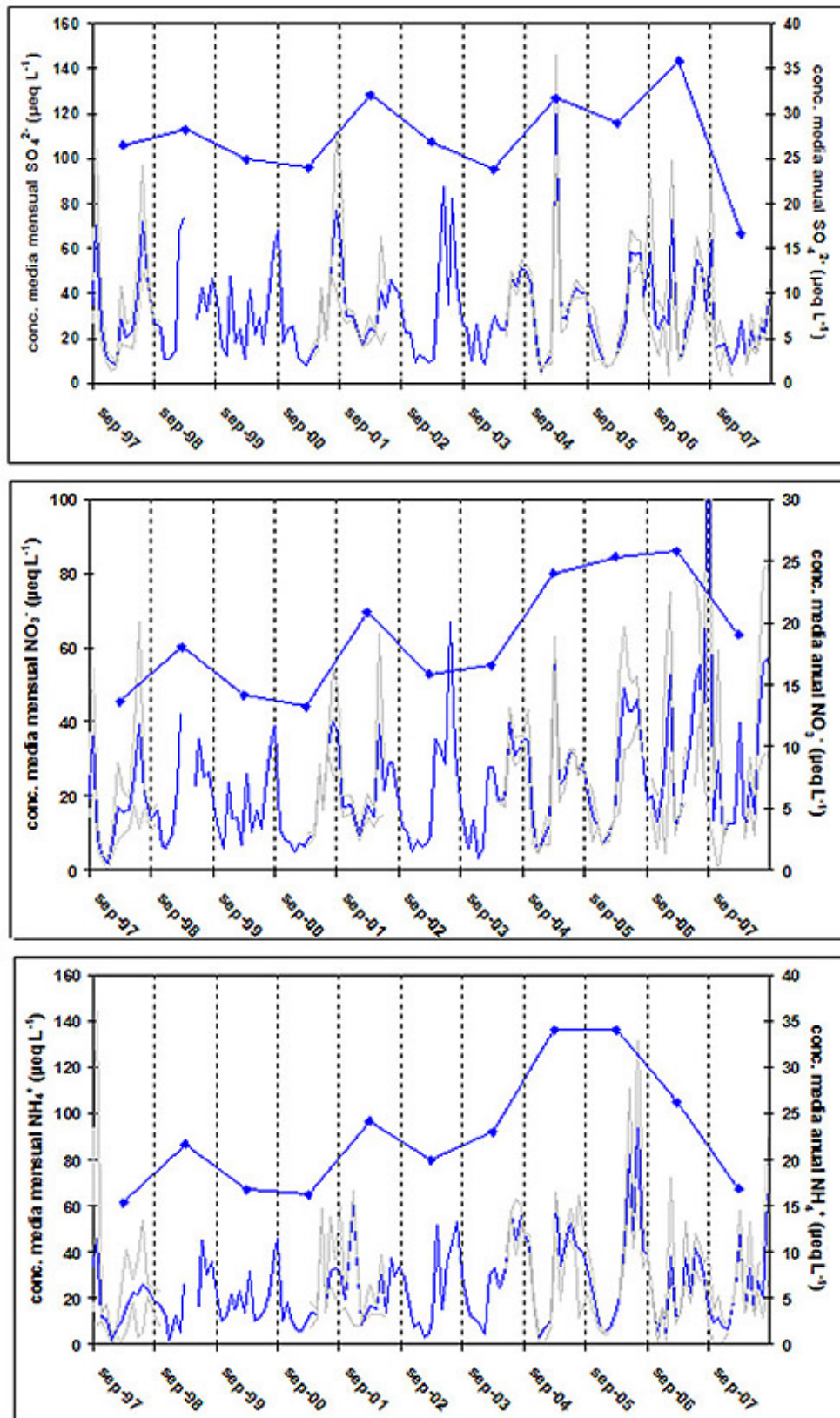
La serie de datos de precipitación esta construida a partir de los datos de tres estaciones: la del Estanh Redon (AWS01), la del Estany de Llebreta (AWS02) y la del CRAM. No todas las estaciones han estado activas de manera sincrónica: la estación del Estanh Redon comprende los periodos 1997-2000 y 2004 hasta la actualidad, y se muestrea con frecuencia mensual; la estación del CRAM estuvo activa entre 1997-2004 y se muestreaban todos los episodios de precipitación individualmente; la estación del Parque Nacional se puso en marcha en 2004 y se muestreaba semanalmente durante 2004-2005 y quincenalmente desde entonces hasta el presente. Los valores de la serie son el promedio de las estaciones que estaban en funcionamiento simultáneo en cada momento, y el solapamiento ha permitido reconstruir una serie sin interrupciones que representa la precipitación media en la zona. Los colectores utilizados son del tipo 'bulk', es decir recogen tanto la deposición seca como la húmeda. Durante el año 1997 en el CRAM se recogieron por separado los dos tipos de precipitación.

El volumen de precipitación anual no muestra ninguna tendencia monotónica entre 1997 y 2008 (**Fig. 2**). La precipitación media a largo plazo (30 años) en la zona es de 1300-1500 mm anuales. Durante esta última década, los años hidrológicos 97-98, 03-04, 06-07 y 07-08 están por encima del valor medio. Los años 98-99, 04-05 y 05-06 son años secos, con precipitación por debajo de 1000 mm, y el periodo entre los años 99-00 y 02-03 corresponde a años húmedos, con precipitación por encima de 1500 mm que llega a alcanzar los 2000 mm en el año 02-03.

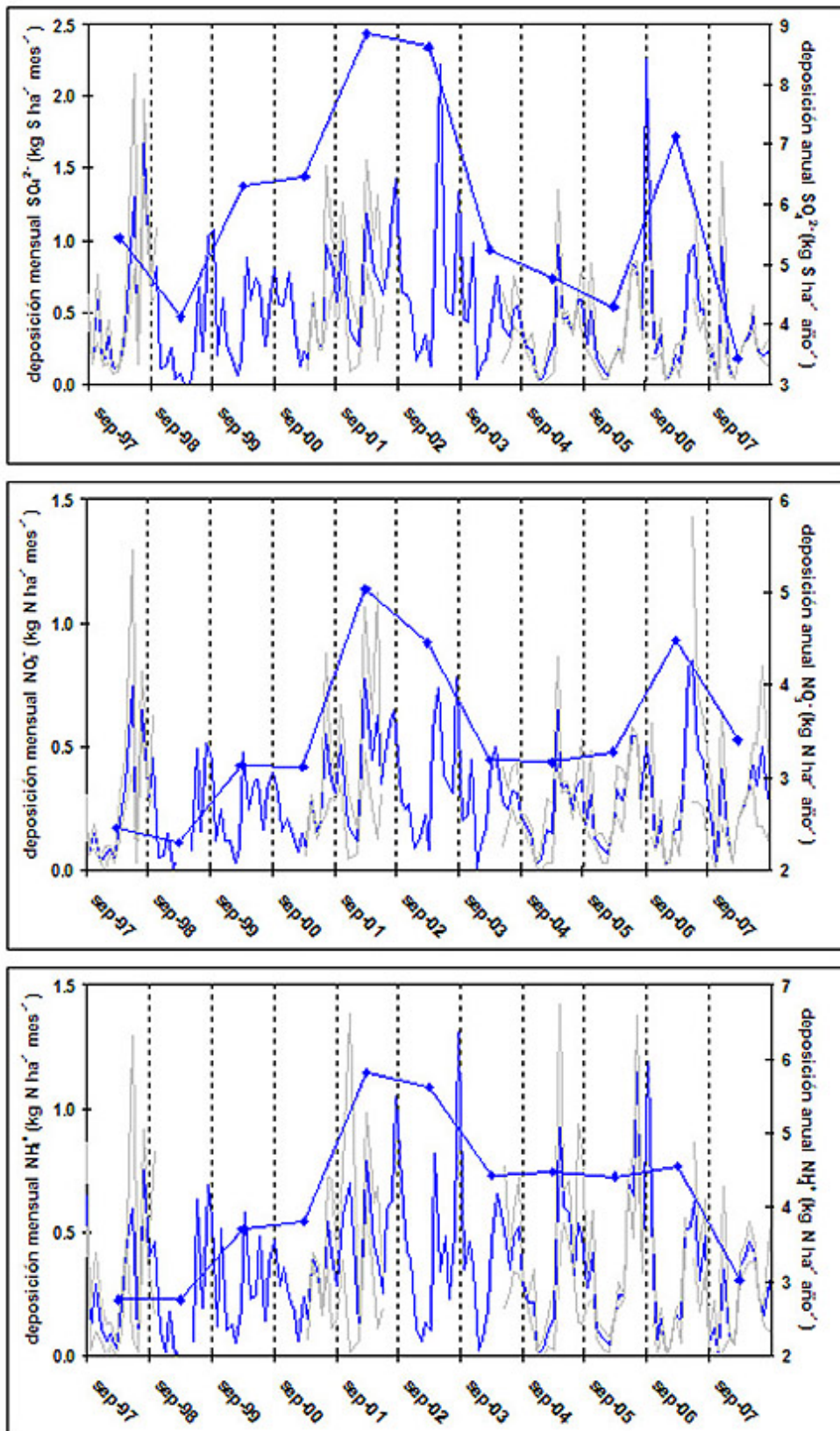


**Figura 2.** Precipitación registrada en el área de seguimiento. La línea azul representa los valores mensuales promedio de todas las estaciones de muestreo, y las líneas grises las estimas máxima y mínima correspondientes a estaciones individuales (escala izquierda). Los rombos representan la precipitación acumulada durante el año hidrológico de septiembre a agosto (escala derecha).

La evolución de la concentración de S y N en la precipitación se muestra en la **Figura 3**. La evolución en la deposición de S y N, expresada en  $\text{kg ha}^{-1}$ , se muestra en la **Figura 4**. Un primer análisis de tendencias se ha realizado aplicando el test de Mann-Kendall sobre las series de valores anuales, tanto de concentración media como de deposición total (**Tabla 3**). El test se ha aplicado sobre los datos sin corregir y sobre los datos corregidos por el volumen de precipitación utilizando el método LOWESS. El volumen de precipitación tiene un efecto sobre la concentración y deposición finales: por un lado volúmenes altos implican mayor dilución de la precipitación y por tanto concentraciones más bajas; por otro lado, un mayor volumen de precipitación favorece un lavado más intensivo de la atmósfera y un incremento de la deposición. La aplicación de LOWESS permite eliminar el efecto de los cambios de la precipitación en el tiempo y poner de relieve la parte de las tendencias debida a la composición de la atmósfera. Para aplicar el test se ha utilizado el programa del U.S. Geological Survey (Helsel et al. 2006), siguiendo las recomendaciones de Helsel y Hirsh (2002).



**Figura 3.** Evolución temporal de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  en la precipitación en el área de seguimiento (líneas y símbolos como en la figura 2).



**Figura 4.** Evolución temporal de la deposición mensual y anual de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  en el área de seguimiento (líneas y símbolos como en la figura 2).



	concentración						deposición					
	sin LOWESS			con LOWESS			sin LOWESS			con LOWESS		
	pendiente	$\tau$	$p$	pendiente	$\tau$	$p$	pendiente	$\tau$	$p$	pendiente	$\tau$	$p$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.086	0.055	0.876	0.099	0.091	0.756	-0.200	-0.164	0.533	-0.0001	-0.018	1.000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.963	0.564	0.020*	0.988	0.636	0.008**	0.090	0.509	0.034*	0.140	0.600	0.013*
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.067	0.418	0.087	1.131	0.455	0.062	0.114	0.291	0.239	0.173	0.382	0.120

**Tabla 3.** Resultados del test de Mann-Kendall sobre las series temporales (datos anuales) de la química de la precipitación atmosférica. Se especifican la pendiente de la tendencia, el coeficiente de correlación  $t$  y su significación  $p$ . Las columnas de la izquierda se refieren a las concentraciones medias anuales (en  $\mu\text{eq l}^{-1}$ , excepto conductividad en  $\mu\text{S cm}^{-1}$  y pH), y las de la derecha a la deposición de los diferentes solutos (en  $\text{kg ha}^{-1}$ ). Un asterisco indica los resultados significativos del test con  $p < 0.05$ , dos asteriscos  $p < 0.01$ .

Los nitratos presentaron una tendencia creciente significativa, tanto la concentración como la deposición. En ambos casos la tendencia es más significativa cuando se corrige por la precipitación (LOWESS), indicando que esta tendencia responde realmente a un aumento de los aportes atmosféricos y no a un efecto del volumen de precipitación. El amonio presenta valores de  $p$  que están cerca de ser significativos. Hay que tener en cuenta al interpretar estos resultados que la serie de valores anuales es relativamente corta, y por tanto impone unos límites a la robustez del método. Así, mientras que resultados positivos indican sin duda una tendencia significativa, los resultados negativos no implican necesariamente que no exista una tendencia. En realidad, la tendencia de los valores anuales de amonio es muy parecida a la de los nitratos, tanto en concentraciones (**Fig. 3**) como en deposición (**Fig. 4**). Tan sólo los dos últimos años parecen romper una tendencia en el amonio que es también al alza. Más adelante se tratan específicamente las tendencias de los compuestos de nitrógeno de una manera más robusta a partir de los datos mensuales. La tendencia al aumento de la deposición de N está en consonancia con el aumento experimentado en las emisiones en España durante el mismo periodo (**Fig. 5**). Hay que hacer constar que esta tendencia es la opuesta a la tendencia general en Europa, donde las emisiones de N se han reducido considerablemente, siempre según los datos de emisiones declaradas oficialmente por cada país y validadas por EMEP, disponibles en <http://www.ceip.at/>. En el caso del S, las emisiones en España han disminuido como en el resto de Europa. Sin embargo, en la precipitación no hay ninguna tendencia identificable.

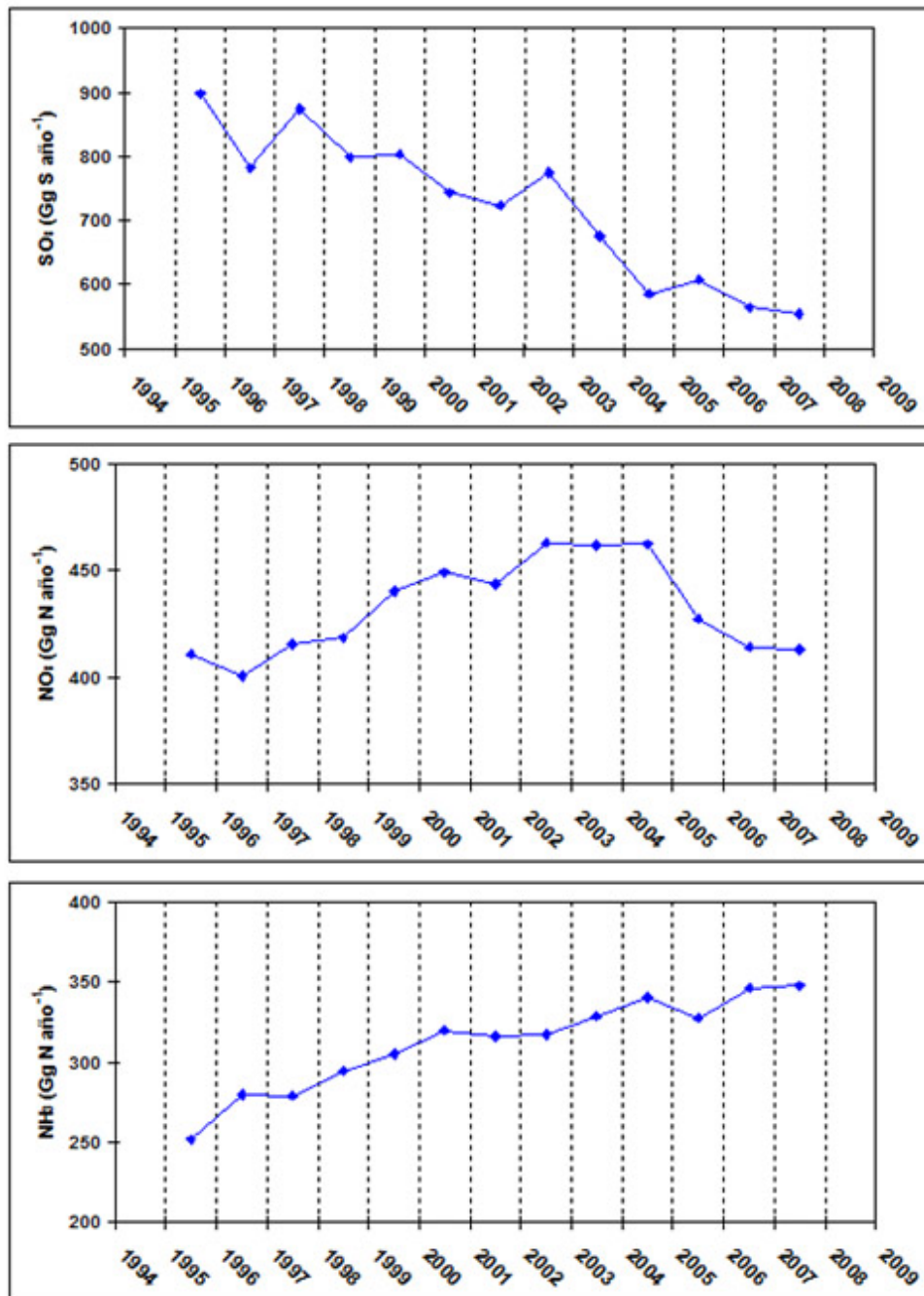
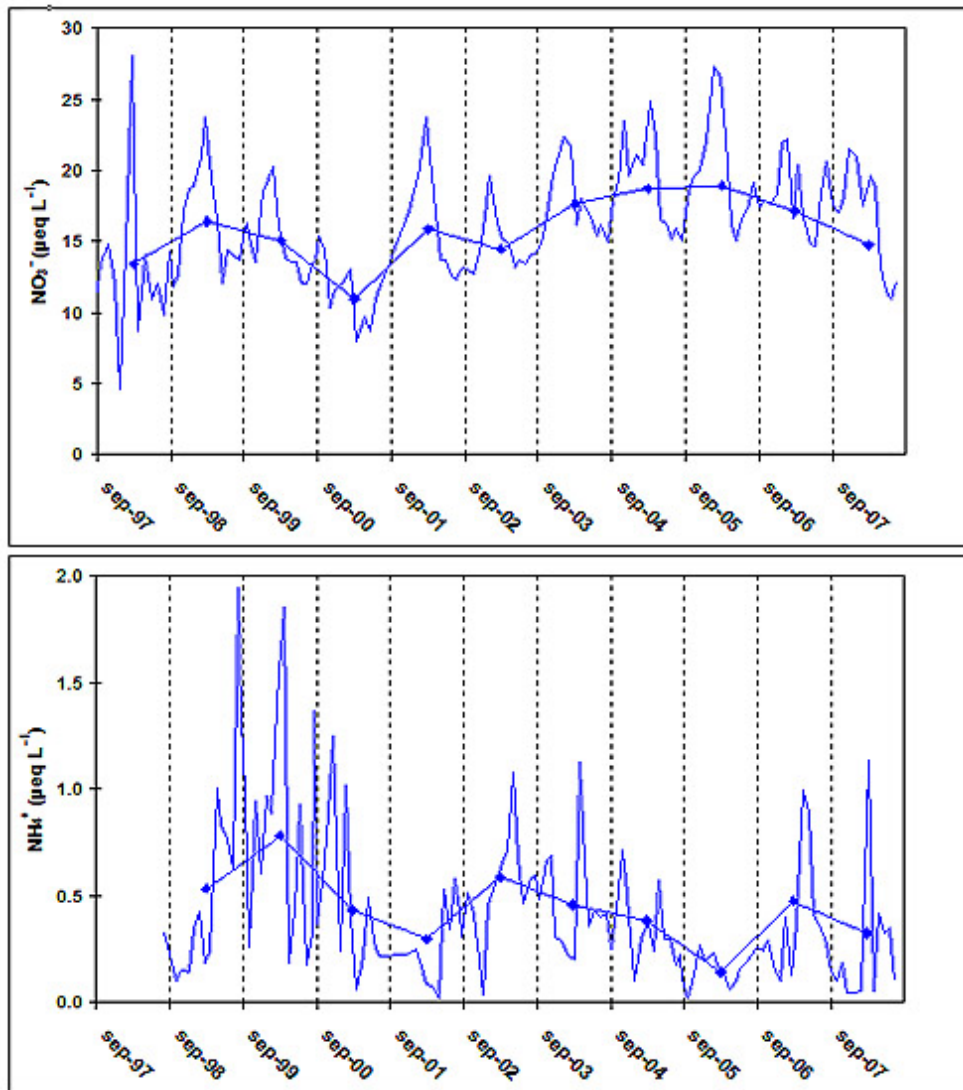


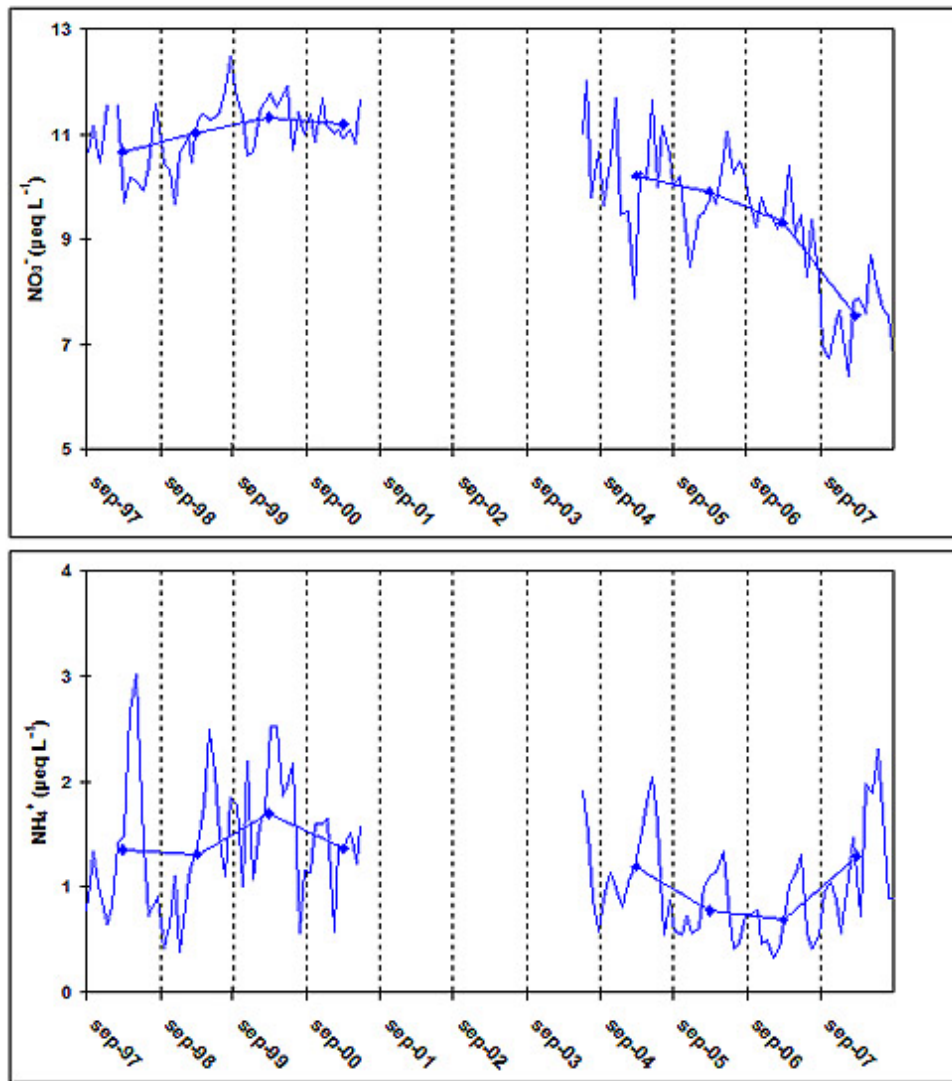
Figura 5. Tendencias en las emisiones de S (como SO<sub>x</sub>) y N (como NO<sub>x</sub> y NH<sub>3</sub>) en España.

## Tendencias en la concentración de N en las aguas superficiales

La serie temporal más larga de la que disponemos en un río es la del río de Conangles, que consiste en muestras de agua tomadas mensualmente en 1997-98, semanalmente en 1999-2001 y quincenalmente a partir de 2002 hasta la actualidad. En el punto de muestreo el canal natural del río está aforado, y existen mediciones del caudal del río a partir del nivel del agua desde 1997. Entre 1997 y 2004 las mediciones eran manuales y se hacían con frecuencia diaria. En 2005 se instaló un registrador de nivel automático que recoge mediciones cada media hora. La serie más larga para un lago es la del Estanh Redon. Consiste en mediciones de la composición media de la columna de agua tomadas cada cuatro semanas. La serie se inició en 1997, pero hay una interrupción en los años 2001-2003. El valor medio de los parámetros químicos se calcula ponderando por el volumen de cada intervalo de profundidades a las que se toman muestras según la curva hipsográfica del lago. Las Figuras 6 y 7 muestran la evolución en las concentraciones de N en el río de Conangles y el Estanh Redon respectivamente.



**Figura 6.** Evolución temporal de las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  en el río de Conangles. La línea azul representa los valores mensuales. Los rombos representan los valores medios del año hidrológico, ponderados por el caudal mensual.



**Figura 7.** Evolución temporal de las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  en el Estanh Redon. La línea azul representa los valores medios mensuales en la columna de agua. Esta media se ha obtenido a partir de mediciones a cinco profundidades, y se ha ponderado por el volumen de la capa que representa cada profundidad de muestreo. Los rombos representan los valores medios del año hidrológico.

Para tener en cuenta las fluctuaciones estacionales en las concentraciones de N y discernir mejor las posibles tendencias a más largo plazo, se ha aplicado el test estacional de Kendall sobre los datos mensuales (en realidad cuatri-semanales). Este test permite de algún modo filtrar la estacionalidad. Además se ha aplicado la corrección LOWESS para el volumen de precipitación y el caudal en el río de Conangles. Los resultados de este test muestran que hay tendencias muy significativas para los nitratos en todas las series (**Tabla 4**). Sin embargo, el sentido de las tendencias no es siempre el mismo: es positivo en la precipitación y el río Conangles, y negativo en el Estanh Redon. Para el amonio, la única tendencia significativa detectada es en el Estanh Redon, también negativa.

	precipitación			aguas superficiales								
	concentración		deposición	río Conangles (RA04)			Estanh Redon (RE01)					
	pendiente	$\tau$	$p$	pendiente	$\tau$	$p$	pendiente	$\tau$	$p$			
$\text{NO}_3^-$	0.657	0.185	0.008**	0.933	0.201	0.004**	0.463	0.394	<0.001**	-0.300	-0.611	<0.001**
$\text{NH}_4^+$	0.333	0.085	0.232	0.320	0.041	0.570	-0.014	-0.112	0.126	-0.040	-0.225	0.006**

**Tabla 4.** Resultados del test estacional de Kendall sobre los datos mensuales de precipitación



(concentración en  $\mu\text{eq l}^{-1}$  y deposición en  $\text{kg km}^{-2}$ ), y en las aguas del río de Conangles y el Estanh Redon (concentración, en  $\mu\text{eq l}^{-1}$ ). En el caso de la precipitación se ha utilizado el volumen de precipitación mensual como variable auxiliar en el LOWESS. Para el río de Conangles la variable auxiliar es el caudal medio mensual. Para el lago Redon no se ha aplicado LOWESS.

## Los ríos como indicadores de la saturación de N en las cuencas terrestres

Un concepto clave para determinar los efectos del incremento de la deposición de N es el de saturación de los ecosistemas. Este concepto se basa en el paradigma de que los ecosistemas terrestres están fundamentalmente limitados por N, y que en la situación natural todo el N depositado se consume dentro de la cuenca. Con el incremento de la deposición, la capacidad de consumir el nitrógeno se ve superada y hay un lixiviado de N hacia fuera de la cuenca. En base a esto, Aber et al. (1989) propusieron una evolución hipotética con diferentes estadios para la respuesta de una cuenca a la adición crónica de N, y Stoddard (1994) ajustó el concepto para las aguas superficiales. Éste se ha convertido en un sistema clásico de clasificación del impacto de la deposición de N (**Tabla 5**). Se puede cuestionar si este concepto desarrollado originalmente para sistemas agrícolas o forestales es aplicable en cuencas de alta montaña. Podría pensarse que por sus particularidades (poco suelo, vegetación limitada, cubierta de nieve prolongada) estas cuencas pueden ser incapaces de procesar todo el N depositado de manera natural. Sin embargo, Williams et al. (1996) hacen una revisión de resultados que permiten concluir que el concepto de saturación es también válido en cuencas de alta montaña, y que las particularidades mencionadas más bien las hacen más sensibles a la deposición de N que otros sistemas.

estadio	criterio
0	$\geq 3$ meses en la estación vegetativa con $[\text{NO}_3^-] \leq 3 \mu\text{eq l}^{-1}$ y picos máximos $< 20 \mu\text{eq l}^{-1}$
1	1-2 meses en la estación vegetativa con $[\text{NO}_3^-] \leq 3 \mu\text{eq l}^{-1}$ y picos máximos $< 20 \mu\text{eq l}^{-1}$ , o $\geq 3$ meses en la estación vegetativa con $[\text{NO}_3^-] \leq 3 \mu\text{eq l}^{-1}$ y picos máximos $\geq 20 \mu\text{eq l}^{-1}$
2	ningún mes en la estación vegetativa con $[\text{NO}_3^-] \leq 3 \mu\text{eq l}^{-1}$ y $\geq 3$ meses en la estación vegetativa con $[\text{NO}_3^-] < 50 \mu\text{eq l}^{-1}$
3	$< 3$ meses con $[\text{NO}_3^-] < 50 \mu\text{eq l}^{-1}$

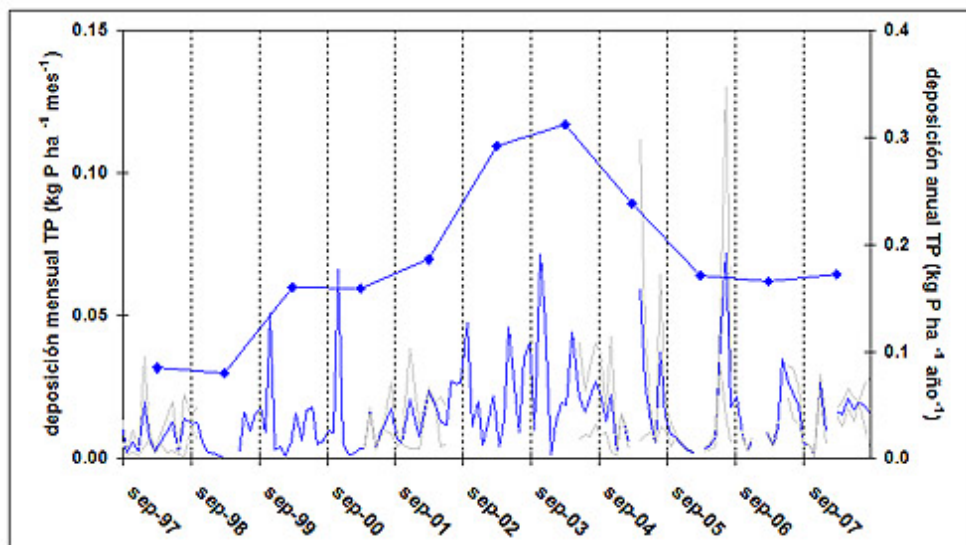
**Tabla 5.** Clasificación según estadios de saturación de N basada en la concentración media mensual de  $\text{NO}_3^-$  en las aguas de escorrentía.

Según los criterios de clasificación de la **Tabla 5**, el río de Conangles (y su cuenca asociada) presenta una notable saturación de N correspondiente a un estado 2. Esto es extensible a todos los otros ríos que se están muestreando en el marco de nuestros seguimientos. La saturación de N parece un efecto generalizado en las cuencas de los Pirineos Centrales, y muy posiblemente de toda la cordillera.

El aumento del lixiviado de N en el río de Conangles, manifestado por la tendencia significativa de aumento de la concentración de  $\text{NO}_3^-$  es probablemente un efecto del aumento de la deposición. Respuestas similares se han descrito para ríos de las Montañas Rocosas de EE.UU. para el periodo 1982-1992 (Williams et al. 1996), en el que se pasa de condiciones de no-saturación a saturación. Sin embargo, se han descrito otros casos en que el aumento de  $\text{NO}_3^-$  en los ríos (1991-2006) no se corresponde con aumento en la deposición, sino que es debido a factores climáticos (Baron et al. 2009). En la red de observación de ICP-Waters, se han detectado incrementos de  $\text{NO}_3^-$  en la zona de los Alpes y disminución en tres áreas de la costa este de Canadá y EE.UU., mientras que el resto de lugares de la red no presentan tendencias significativas en el periodo 1989-2001 (Wright et al. 1999; Stoddard et al. 2001; Skjelkvåle et al. 2005).

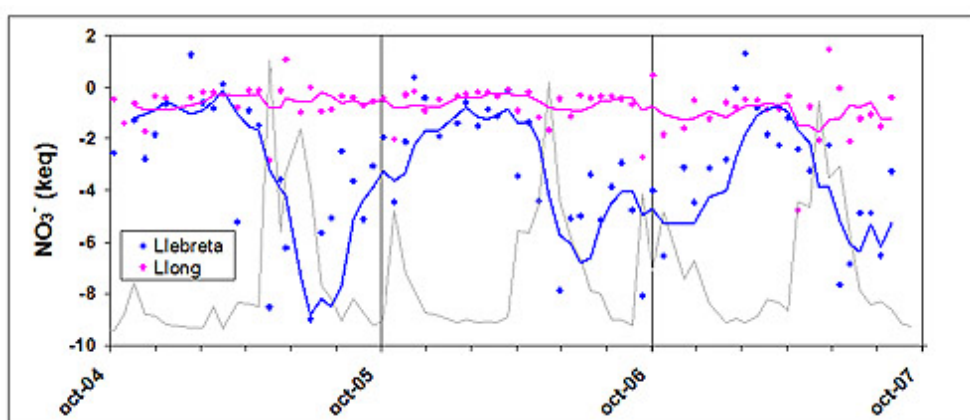
## La importancia de los lagos sobre la retención de N en el contexto de la cuenca

La tendencia en el Estanh Redon, opuesta a la del río de Conangles, hace hipotetizar que los ríos reflejan de manera más directa la carga de N que los lagos, que con un tiempo de residencia del agua más largo pueden tener una mayor capacidad de procesado. En este sentido, el decrecimiento de las concentraciones de N en el Redon puede deberse a otro factor que actúe estimulando su consumo y compense en exceso las mayores entradas atmosféricas. En el caso del Estanh Redon, este factor podría ser el aumento en la deposición de fósforo (**Fig. 8**) que tendría un efecto fertilizante. Otros indicadores biológicos también apuntan a que el lago está sufriendo una relativa eutrofización, dentro de la oligotrofia característica de los lagos de alta montaña. Estas observaciones indican que el lago puede ser un sumidero de N, actuar como un biorreactor con una cierta capacidad de depuración del agua de la red hídrica en que el lago está insertado.



**Figura 8.** Evolución temporal de la deposición mensual y anual de fósforo total en el área de seguimiento (líneas y símbolos como en la figura 2).

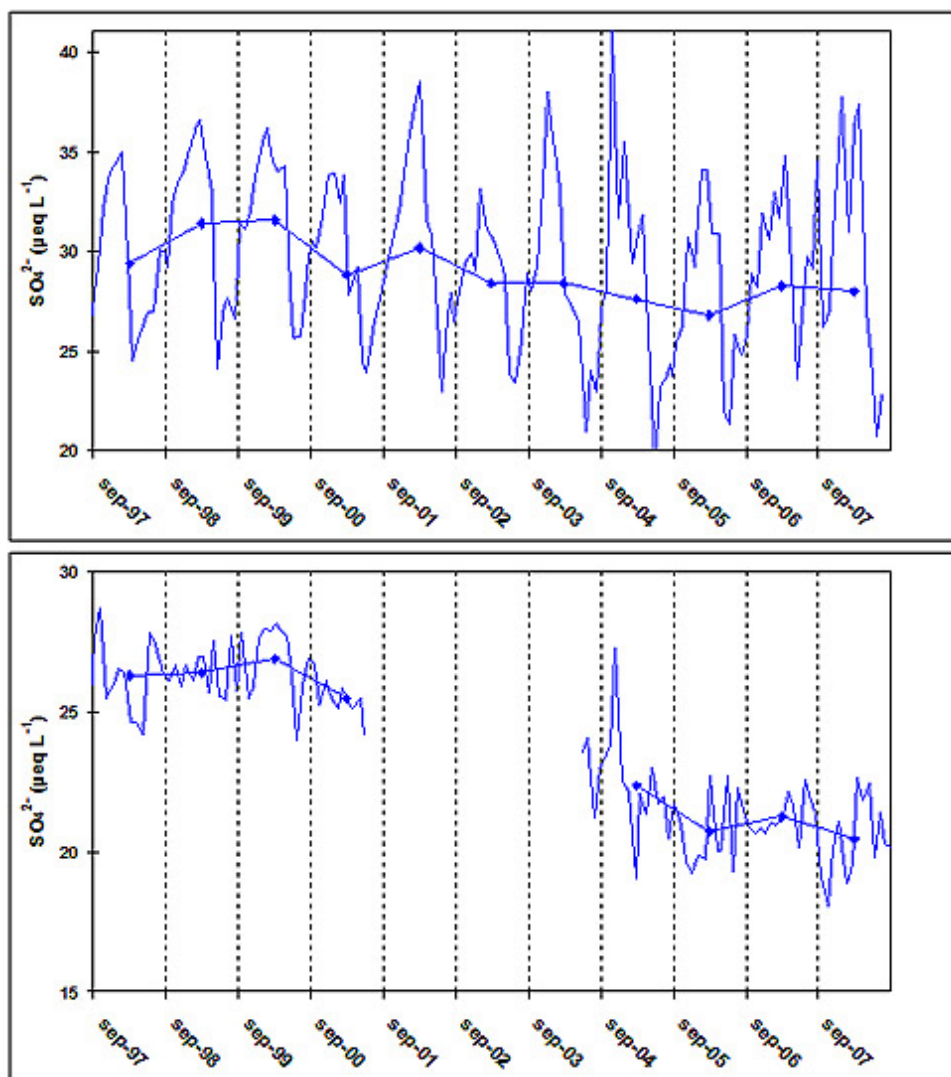
Una evidencia más directa de esto último se puede encontrar en las series de balances de masas de los Estanys de Llebretra y Llong (**Fig. 9**). Estos resultados muestran que en el Estany de Llebretra hay una retención neta de  $\text{NO}_3^-$  (balance negativo). El Estany Llong también presenta un balance negativo, aunque con valores bajos y muy próximos al estado estacionario. El Estany de Llebretra, situado a menor altitud, es más productivo que el Estany Llong. Las causas más probables de esta retención neta de  $\text{NO}_3^-$  son la desnitrificación en los sedimentos donde la tensión de oxígeno es baja, y el enterramiento de N incorporado en partículas orgánicas en los sedimentos. Las series de que disponemos son todavía cortas, pero ya se advierte que hay una variabilidad interanual en la retención de N. El seguimiento continuado ha de permitir establecer las relaciones entre estos cambios en los balances de N y las variables ambientales, y ver por ejemplo cómo los factores climáticos interaccionan con los procesos de retención de N. Para entender la importancia que puede tener esta retención en los balances de la cuenca entera, pueden hacerse algunos cálculos aproximados: la retención media de N en el Estany de Llebretra, dependiendo del año, es de 3-5 keq  $\text{NO}_3^-$  quincena<sup>-1</sup>, o lo que es equivalente, 1000-1800 kg N año<sup>-1</sup>. Considerando que la deposición actual de N está entorno a 7 kg N ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>, el Llebretra tiene capacidad para eliminar el N depositado en 150-260 ha de la cuenca en un año.



**Figura 9.** Balances de masas para  $\text{NO}_3^-$  en el Estany Llong y Estany de Llebretra. Los puntos son las mediciones quincenales, las líneas representan las tendencias suavizadas (media móvil). Valores negativos indican retención de  $\text{NO}_3^-$ , valores positivos indican exportación. La línea de trazo fino es el caudal medio quincenal (variaciones relativas sin unidades, igual para los dos lagos).

## ¿Una respuesta retardada de los ecosistemas acuáticos a la disminución de la deposición de S?

Hay un aparente desacuerdo entre las series de deposición de  $\text{SO}_4^{2-}$  (Fig. 3 y 4), de emisión de  $\text{SO}_x$  (Fig. 5) y la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el río de Conangles y el Estanh Redon (Fig. 10). Durante el periodo del que disponemos de datos no se observa un descenso en la deposición de  $\text{SO}_4^{2-}$  paralelo al descenso de las emisiones como sería esperable debido al corto tiempo de residencia (del orden de algunos días) del  $\text{SO}_4^{2-}$  en la atmósfera (Mylona 1993). En cambio, tanto el río como el lago presentan tendencias decrecientes significativas (Tabla 6).

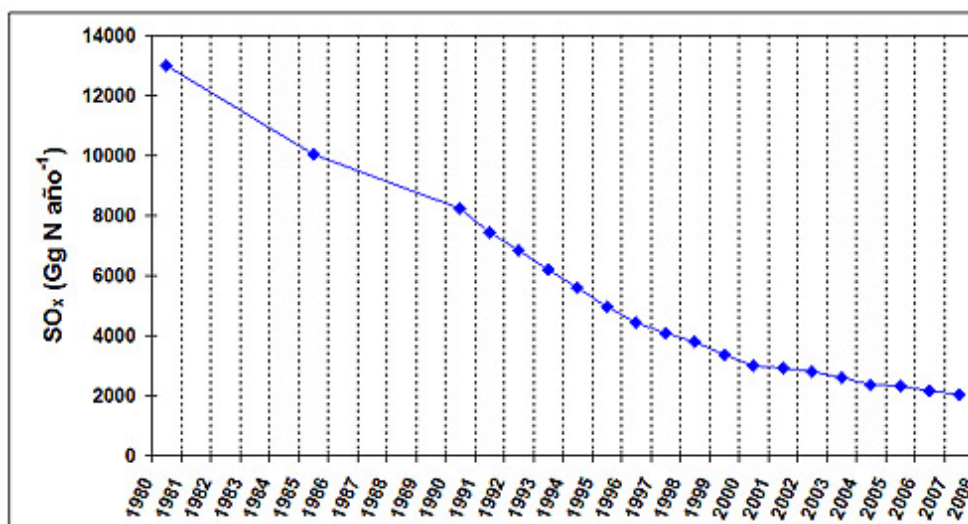


**Figura 10.** Evolución temporal de las concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el río de Conangles (arriba) y el Estanh Redon (abajo). Símbolos como en las Figuras 6 y 7.

	río de Conangles (RA04)			Estanh Redon (RE01)		
	pendiente	$\tau$	p	pendiente	$\tau$	p
$\text{SO}_4^{2-}$	-0.333	-0.269	0.041*	-0.667	-0.644	<0.001**

**Tabla 6.** Resultados del test estacional de Kendall sobre las series (datos mensuales) de concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el río de Conangles y el Estanh Redon.

Una vista atrás a las emisiones de S en Europa Occidental (la llamada Europa de los 15) puede explicar estas contradicciones (**Fig. 11**). Si bien en la última década las emisiones se han reducido, en las dos décadas anteriores la tasa de reducción fue más acentuada. En la visión de conjunto, durante la última década las emisiones casi se han estabilizado en comparación a la fuerte reducción anterior. Es posible que otras causas de variación (cantidad de precipitación, origen de las masas de aire húmedo) se superpongan a la moderada tendencia a la baja en las emisiones de los últimos diez años y la anulen para la precipitación resultante. Habría que remontarse a datos de precipitación anteriores para constatar el descenso en la precipitación en los Pirineos. Desafortunadamente, no disponemos de series continuas de precipitación más antiguas. Sin embargo, los pocos datos que existen concuerdan con esta hipótesis: el año 1987-88 la concentración media de  $\text{SO}_4^{2-}$  en el área fue de  $51 \mu\text{eq l}^{-1}$  (Camarero y Catalan 1993), y en el año 1990 de  $49 \mu\text{eq l}^{-1}$  (Camarero y Catalan 1996), frente a los valores en torno a una media de  $27 \mu\text{eq l}^{-1}$  entre 1997 y 2008.



**Figura 11.** Emisiones de  $\text{SO}_x$  en Europa Occidental desde 1980 hasta el presente.

En cambio la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  en ríos y lagos continuaría bajando en la actualidad en una respuesta retardada a la disminución de la deposición precedente. Una posible explicación es que hay una histéresis en el proceso de recuperación de las concentraciones naturales previas al aumento de la deposición de S (Kopáček et al. 2002) que puede ser explicado en parte por el retardo causado por la desorción de  $\text{SO}_4^{2-}$  del complejo de intercambio de los suelos previamente contaminados (Cosby et al. 1986, Prechtel et al. 2001). De este modo, en el medio plazo las aguas serían un indicador de la recuperación de los suelos de la cuenca más que de la deposición atmosférica presente.

## Conclusión

Las series temporales presentadas aquí, aunque todavía cortas dentro de un marco de investigación ecológica a largo plazo, permiten ya obtener resultados que indican la dirección de los cambios ambientales y los efectos más visibles que están teniendo. Más aún, prueban que la influencia humana alcanza lugares relativamente remotos y considerados, posiblemente de manera errónea, prístinos, como la alta montaña.

El incremento continuado en la deposición de N y la saturación de las cuencas, los procesos de retirada de N en los lagos como factor de autodepuración, y la histéresis en la recuperación de las concentraciones naturales de S en las aguas causada por los suelos son los resultados presentados en este artículo. Sin embargo, no se acaban aquí las posibilidades del seguimiento biogeoquímico que se llevan a cabo en LTER-Aigüestortes. Otros aspectos de interés abordables con los datos que se recogen son: ¿cuáles son los controles sobre las tasas de meteorización, y cuál es el destino final de los productos meteorizados?; ¿qué interacciones hay entre los ciclos del C, el N y el P, y cuáles son sus efectos sobre la productividad de los ecosistemas acuáticos y terrestres?; ¿qué procesos son importantes en el secuestro de C atmosférico, y qué factores los controlan?; ¿cuáles son los efectos más relevantes del cambio climático sobre la biogeoquímica de las cuencas hídricas?.

Finalmente, la participación en el nodo de especialistas en otras disciplinas abre grandes posibilidades de extender los resultados más allá del enfoque puramente biogeoquímico. En concreto, permite abordar las conexiones entre la dinámica



biogeoquímica y la biodiversidad. Ambas aproximaciones han sido tradicionalmente ramas en cierto modo divergentes de la ecología. Una, trata de flujos de materia y energía, la otra de individuos que se diversifican y se relacionan entre ellos. Unificar las dos visiones es un objetivo emergente en la ciencia ecológica actual.

## Agradecimientos

La investigación biogeoquímica de nuestro grupo ha sido financiada durante los últimos 25 años por instituciones diversas, a través de la concatenación de numerosos proyectos de corto plazo de ejecución. En los últimos años, cabe destacar por su mayor proximidad temática los proyectos financiados por el Organismo Autónomo de Parques Nacionales (044/2002, 011/2008), por los Ministerios de Ciencia (CGL2004-02989, CGL2007-64177/BOS, GRACCIE CSD2007-00067), y por la Unión Europea (Eurolimpacs GOCE-CT-2003-505540, Alternet GOCE-CT-2003-505298). Las personas que han contribuido con su trabajo también han sido numerosas a lo largo de este tiempo: investigadores y técnicos de la UB, del CEAB y del Parque Nacional, así como Agentes Rurales de la Generalitat de Catalunya. Es imposible incluir una lista exhaustiva aquí, pero agradecemos la colaboración de todos ellos.

## Referencias

- Aber, J. D., Nadelhoffer, K., Steudler, P., Melillo, J.M. 1989. Nitrogen saturation in northern forest ecosystems. *Bioscience* 39:378-386.
- Bacardit, M., Camarero, L. 2009. Fluxes of Al, Fe, Ti, Mn, Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, and As in monthly bulk deposition over the Pyrenees (SW Europe): The influence of meteorology on the atmospheric component of trace element cycles and its implications for high mountain lakes. *Journal of Geophysical Research* 114:G00D02, doi:10.1029/2008JG000732.
- Baron, J.S., Schmidt, T.M., Hartman, M.D. 2009. Climate-induced changes in high elevation stream nitrate dynamics. *Global Change Biology* 15:1777-1789.
- Berge, E., Bartnicki, J., Olendrzynski, K., Tsyro, S.G. 1999. Long-term trends in emissions and transboundary transport of acidifying air pollution in Europe. *Journal of Environmental Management* 57:31-50.
- Camarero, L., Catalan, J. 1993. Chemistry of bulk precipitation in the Central and Eastern Pyrenees (Northeast Spain). *Atmospheric Environment* 27A:83-94.
- Camarero, L., Catalan, J. 1996. Variability in the chemistry of precipitation in the Pyrenees (Northeastern Spain): Dominance of storm origin and lack of altitude influence. *Journal of Geophysical Research* 101:29491-29498.
- Camarero, L., Catalan, J., Pla, S., Rieradevall, M., Jiménez, M., Prat, N., Rodríguez, A., Encina, L., Cruz-Pizarro, L., Sánchez-Castillo, P., Carrillo, P., Toro, M., Grimalt, J.O., Berdie, L., Fernández, P., Vilanova, R. 1995. Remote mountain lakes as indicators of diffuse acidic and organic pollution in the Iberian Peninsula (AL:PE 2 studies). *Water, Air and Soil Pollution* 85:487-492.
- Camarero, L., Morguí, J.A. (en prensa). Recerca ecològica a llarg termini en el Parc Nacional: el node LTER-Aigüestortes. *Actas de las VIII Jornadas sobre Investigación del Parque Nacional de Aigüestortes i Estany de Sant Maurici*. Espot, (Lleida) 2009. Departament de Medi Ambient i Habitatge, Generalitat de Catalunya. Barcelona. España.
- Cosby, B.J., Hornberger, G.M., Wright, R.F., Galloway, J.N. 1986. Modelling the effects of acid deposition: control of long-term sulfate dynamics by soil sulfate adsorption. *Water Resources Research* 22:1283-1291.
- Fisher, L.S., Mays, P.A., Wylie, C.L. 2007. An overview of nitrogen critical loads for policy makers, stakeholders, and industries in the United States. *Water, Air and Soil Pollution* 179:3-18.
- Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Asner, G.P., Cleveland, C.C., Green, P.A., Holland, E.A., Karl, D.M., Michaels, A.F., Porter, J.H., Townsend, A.R., Vorosmarty, C.J. 2004. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry* 70:153-226.
- Galloway, J.N., Townsend, A.R., Erisman, J.W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J.R., Martinelli, L.A., Seitzinger, S.P., Sutton, M.A. 2008. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. *Science* 320(5878):889-892.

- Ginoux, P., Chin, M., Tegen, I., Prospero, J.M., Holben, B., Dubovik, O., Lin, S.J. 2001. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model. *Journal of Geophysical Research* 106(D17):20255-20273.
- Helsel, D.R., Hirsch, R.M. 2002. *Statistical methods in water resources techniques of water resources investigations*. Book 4, chapter A3, 524 p. U.S. Geological Survey, USA. Disponible en: <http://water.usgs.gov/pubs/twri/twri4a3/>
- Helsel, D.R., Mueller, D.K., Slack, J.R. 2006. Computer program for the Kendall family of trend tests: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2005–5275. 4 p. Disponible en: <http://pubs.usgs.gov/sir/2005/5275/>
- Kopáček, J., Stuchlík, E., Veselý, J., Schaumburg, J., Anderson, I.C., Fott, J., Hejzlar, J., Vrba, J., 2002. Hysteresis in reversal of central European mountain lakes from atmospheric acidification. *Water, Air and Soil Pollution Focus* 2:91-114.
- Likens G.E. 2004. Some perspectives on long-term biogeochemical research from the Hubbard Brook Ecosystem Study. *Ecology* 85: 2355-2362.
- Mylona, S. 1993. *Trends of sulphur dioxide emissions, air concentration and depositions of sulphur in Europe since 1880*. EMEP/MSW:99, Oslo, Norway.
- Prechtel, A., Alewell, C., Armbruster, M., Bittersohl, J., Cullen, J.M., Evans, C.D., Helliwell, R., Kopáček, J., Marchetto, A., Matzner, E., Meesenburg, H., Moldan, F., Moritz, K., Veselý, J., Wright, R.F. 2001. Response of sulphur dynamics in European catchments to decreasing sulphate deposition. *Hydrology and Earth System Sciences* 5:311-325.
- Skjelkvåle, B.L., Evans, C., Larssen, T., Hindar, A., Raddum, G.G. 2003. Recovery from acidification in European surface waters: A view to the future. *Ambio* 32:170-175.
- Skjelkvåle, B.L., Stoddard, J.L., Jeffries, D.S., Tørseth, K., Høgåsen, T., Bowman, J., Mannio, J., Monteith, D.T., Mosello, R., Rogora, M., Rychon, D., Vesely, J., Wieting, J., Wilander, A., Worsztynowicz, A. 2005. Regional scale evidence for improvements in surface water chemistry 1990-2001. *Environmental Pollution* 137:165-176.
- Stoddard, J.L. 1994. Long term changes in watershed retention of nitrogen. Its causes and aquatic consequences. En: Baker, L.A. (Ed.) *Environmental chemistry of lakes and reservoirs, Advances in Chemistry Series no. 237*, pp. 223-284. American Chemical Society, Washington DC, USA.
- Stoddard, J., Traaen, T., Skjelkvåle, B. 2001. Assessment of nitrogen leaching at ICP-Waters sites (Europe and North America). *Water, Air and Soil Pollution* 130:781-786.
- Williams, M.W., Baron, J.S., Caine, N., Sommerfeld, R., Sanford, R., 1996. Nitrogen saturation in the Rocky Mountains. *Environmental Science and Technology* 30:640-646.
- Wright, R.F., Alewell, C., Cullen, J.M., Evans, C.D., Marchetto, A., Moldan, F., Prechtel, A., Rogora, M., 1999. Trends in nitrogen deposition and leaching in acid-sensitive streams in Europe. *Hydrology and Earth System Sciences* 5:299-310.
- Wright, R.F., Larssen, T., Camarero, L., Cosby, B.J., Ferrier, R.C., Helliwell, R., Forsius, M., Jenkins, A., Kopáček, J., Majer, V., Moldan, F., Posch, M., Rogora, M., Schöpp, W. 2005. Recovery of acidified European waters. *Environmental Science and Technology* 39(3):64A-72A.
- Wright, R.F., Aherne, J., Bishop, K., Camarero, L., Cosby, B.J., Erlandsson, M., Evans, C.D., Forsius, M., Hardekopf, D.W., Helliwell, R., Hruska, J., Jenkins, A., Kopáček, J., Moldan, F., Posch, M., Rogora, M. 2006. Modelling the effect of climate change on recovery of acidified freshwaters: relative sensitivity of individual processes in the MAGIC model. *Science of the Total Environment* 356:154-166.