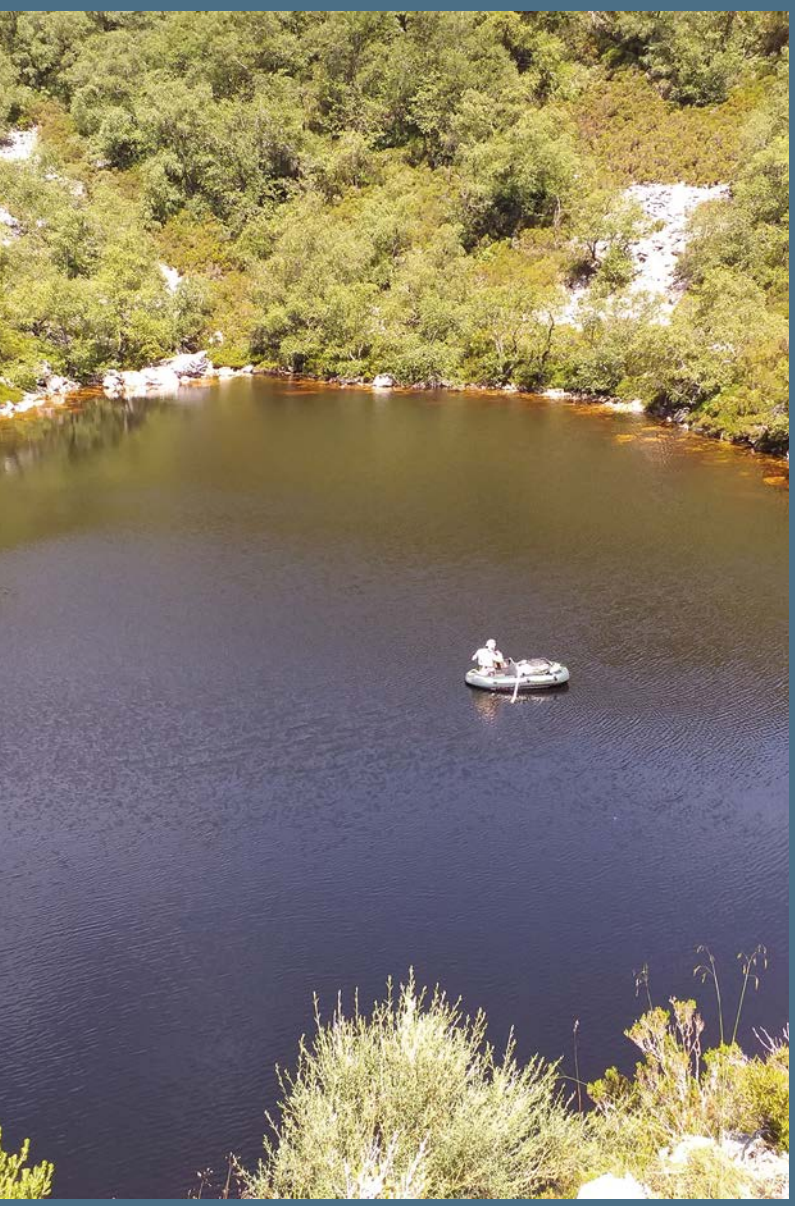
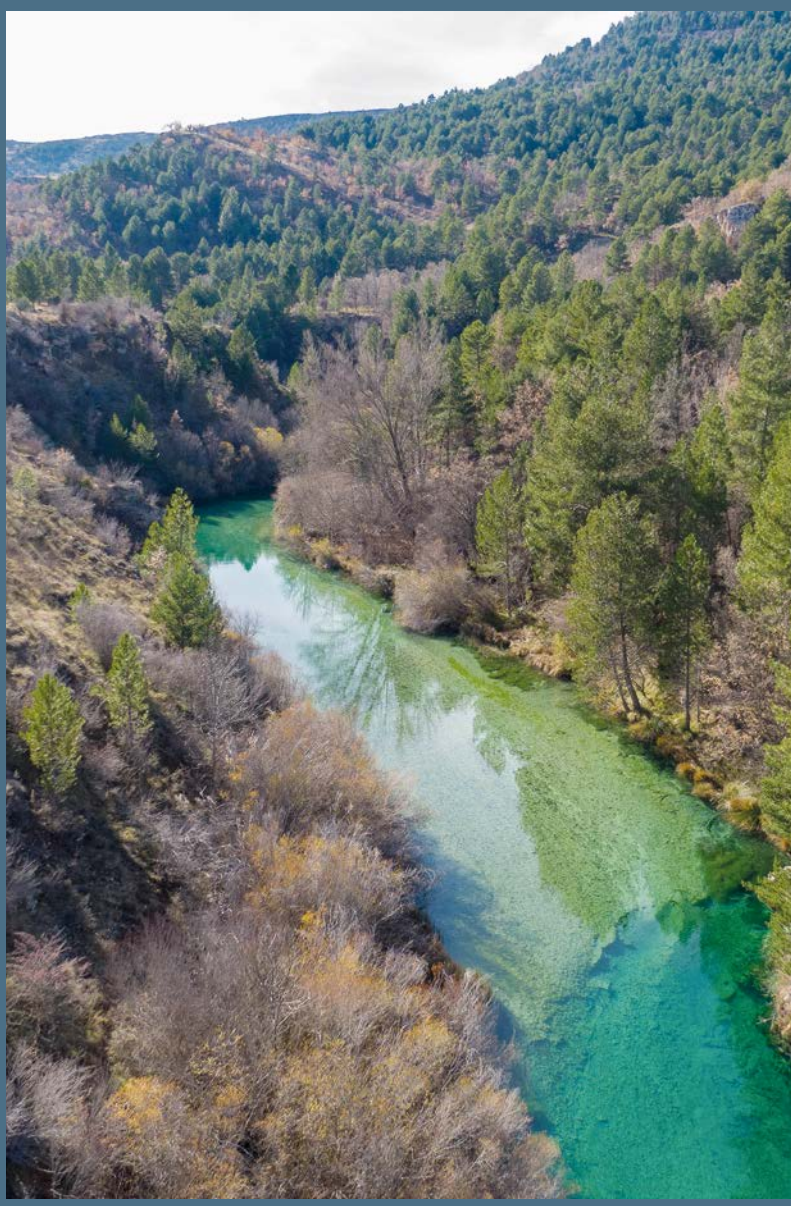
INFORME DE LA SITUACIÓN ACTUAL DE LAS ESTACIONES SELECCIONADAS PARA LA EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN ECOSISTEMAS ACUÁTICOS

Junio de 2025





GOBIERNO DE ESPAÑA
VICEPRESIDENCIA TERCERA DEL GOBIERNO
MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA Y EL RETO DEMOGRÁFICO

Informe de la situación actual de las estaciones seleccionadas para la evaluación de los efectos de la contaminación atmosférica en ecosistemas acuáticos

Junio de 2025

Plan PIMA Adapta. Servicio técnico para la vigilancia de las estaciones de referencia y obtención de la línea base para evaluar las alteraciones debidas al cambio climático y a la contaminación atmosférica. Situación actual (21.803-0985/0411)

GOBIERNO DE ESPAÑA
VICEPRESIDENCIA TERCERA DEL GOBIERNO
MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA Y EL RETO DEMOGRÁFICO

Catálogo de publicaciones del Ministerio: https://www.miteco.gob.es/es/ministerio/servicios/publicaciones/
Catálogo general de publicaciones oficiales: https://cpage.mpr.gob.es/

Título:
Informe de la situación actual de las estaciones seleccionadas para la evaluación de los efectos de la contaminación atmosférica en ecosistemas acuáticos
Edición 2025

Coordinadores MITECO
Juan Alández Rodríguez
Paloma Crespo Iniesta

TRAGSATEC
Dr. Andrés Mellado Díaz. Especialista en macrófitos
David Martín Albaladejo. Especialista en fisicoquímica
Dra. Núria Vila Martínez. Especialista en fauna ictiológica
Dr. Rafael Muñoz Mas. Especialista en fauna ictiológica
Elena Granell Pérez. Especialista en invertebrados bentónicos
Dr. Joaquín Soler Girbes. Especialista en invertebrados bentónicos
José Pahissa López. Especialista en fitoplancton
Dra. Jara García Chicote. Especialista en invertebrados bentónicos y planctónicos
Dra. Sara Calero Cervera. Especialista en macrófitos
Federico Carlos García López. Especialista en hidromorfología
Pablo Quilez Muñoz. Especialista en química
Alfredo Corrochano Codorníu. Jefe de proyecto

Panel de expertos
Dr. Antonio Camacho González. Catedrático de Ecología, Universidad de Valencia
Dr. Emili García Berthou. Catedrático de Ecología, Universidad de Girona
Dr. José Luis Moreno Alcaraz. Profesor e investigador, Universidad de Castilla-La Mancha
Dr. Miguel Alonso García-Amilivia. Profesor e investigador, Universidad de Barcelona
Dr. Miguel Cañedo-Argüelles. Profesor e investigador, Universidad de Barcelona
Dr. Sergi Sabater Cortés. Catedrático de Ecología, Universidad de Girona

Fotografía de portada
Laguna de la Fonda y río Tajo en Peralejos de las Truchas
Proyecto REFCON

MINISTERIO PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA
Y EL RETO DEMOGRÁFICO

Edita:
© SUBSECRETARÍA
Gabinete Técnico

© De los textos e imágenes: sus autores

NIPO: 665-25-048-4

Imprime: Grupo TRAGSA

Este documento pertenece a la serie de informes producidos en el marco PLAN PIMA ADAPTA. SERVICIO TÉCNICO PARA LA VIGILANCIA DE LAS ESTACIONES DE REFERENCIA Y OBTENCIÓN DE LA LÍNEA BASE PARA EVALUAR LAS ALTERACIONES DEBIDAS AL CAMBIO CLIMÁTICO Y A LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA. SITUACIÓN ACTUAL (21.803-0985/0411) Encargo encomendado a TRAGSATEC por el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD)

índice

1. INTRODUCCIÓN ____ 9

2. IMPACTOS DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO EN AGUAS CONTINENTALES Y VARIABLES A ESTUDIAR ____ 11
2.1. Acidificación . . . 11
2.2. Eutrofización . . . 14
2.3. Contaminación producida por otras sustancias . . . 16
2.3.1. Carbono orgánico disuelto . . . 17
2.3.2. Compuestos orgánicos persistentes . . . 18
2.3.3. Metales tóxicos . . . 19
2.4. Aparición de especies exóticas . . . 20

3. CRITERIOS PRINCIPALES PARA LA SELECCIÓN DE LOS LUGARES DE ESTUDIO ____ 23
3.1. Características generales. . . . 23
3.2. Características particulares en ríos y lagos . . . 24
3.3. Litología . . . 25
3.4. Características específicas para la Península Ibérica . . . 25
3.5. Disponibilidad de datos históricos. . . . 26

4. RED DE SEGUIMIENTO DE LOS IMPACTO DEL DEPÓSITO ATMOSFÉRICO EN LAGOS Y RÍOS ____ 29

5. NORMATIVA ____ 33
5.1. Protocolos de muestreo y laboratorio . . . 33
5.2. Protocolos para el cálculo de índices y métricas. . . . 34

6. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA RED DE SEGUIMIENTO DE LAGOS ____ 37
6.1. Acidificación . . . 37
6.1.1. pH . . . 37
6.1.2. Dureza y capacidad neutralizadora de ácidos (CNA) . . . 39
6.1.3. Sulfatos . . . 40
6.1.4. Especies sensibles y daños en la biota . . . 42
6.2. Eutrofización . . . 43
6.2.1. Compuestos del fósforo . . . 43
6.2.2. Compuestos del nitrógeno . . . 44
6.2.3. Índices biológicos sensibles a la eutrofización . . . 45
6.2.4. Taxones sensibles a eutrofización. . . . 48
6.3. Otras sustancias . . . 55
6.3.1. Compuestos orgánicos persistentes . . . 55
6.4. Especies exóticas . . . 56

7. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA RED DE SEGUIMIENTO DE RÍOS ____ 59
7.1. Acidificación 59
7.1.1. pH 59
7.1.2 Dureza 61
7.1.3. Capacidad neutralizadora de la acidez (CNA o concentración de $CaCO_3$ equivalente) 63
7.1.4. Sulfatos 65
7.2. Eutrofización 67
7.2.1 Compuestos del Fósforo 67
7.2.2 Compuestos del Nitrógeno 68
7.3. Otras sustancias 73
7.3.1 Carbono Orgánico Disuelto 73
7.3.2 Compuestos orgánicos persistentes 75
7.3.3. Metales tóxicos 79
7.4. Especies exóticas 81
7.5. Índices biológicos. 83

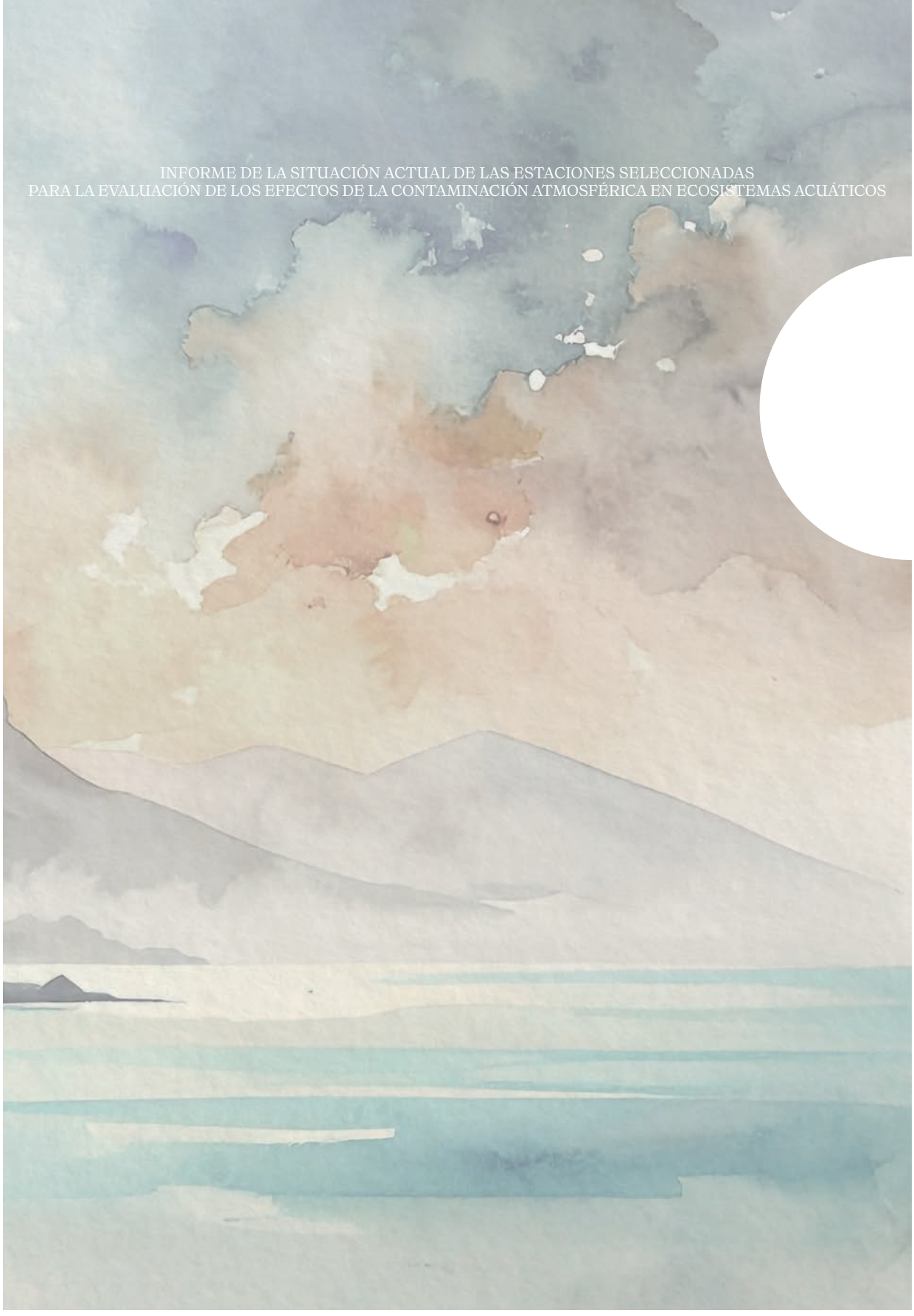
8. CONCLUSIONES ____ 89
8.1. Conclusiones relativas a la red de seguimiento de lagos 89
8.2. Conclusiones relativas a la red de seguimiento de ríos 90

9. BIBLIOGRAFÍA ____ 93



INFORME DE LA SITUACIÓN ACTUAL DE LAS ESTACIONES SELECCIONADAS PARA LA EVALUACIÓN DE LOS EFECTOS DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA EN ECOSISTEMAS ACUÁTICOS





1. Introducción

En los últimos años, se ha detectado en la Unión Europea una creciente contaminación de los ecosistemas acuáticos epicontinentales proveniente del depósito atmosférico. Los gases contaminantes y partes de otros contaminantes particulados reaccionan con el agua atmosférica y, al alcanzar el suelo, forman compuestos solubles que son arrastrados hasta masas de agua, principalmente por escorrentías de agua de lluvia (o nieve). Además, también deben considerarse las sustancias minerales y orgánicas que llegan a la atmósfera y son transportadas por las corrientes, incluso a muchos kilómetros de distancia, y que finalmente llegan a los ecosistemas por simple depósito seco directo.

Con objeto de reducir y controlar los efectos que produce la contaminación atmosférica, el Parlamento Europeo y el Consejo aprobaron, con fecha de 31 de diciembre de 2016, la Directiva 2016/2284, de 14 de diciembre de 2016, relativa a la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos, por la que se modifica la Directiva 2003/35/CE y se deroga la Directiva 2001/81/CE.

En consecuencia, con fecha de 8 de julio de 2018, entró en vigor el Real Decreto 818/2018, de 6 de julio, sobre medidas para la reducción de las emisiones nacionales de determinados contaminantes atmosféricos (RDEN), incorporando al ordenamiento jurídico español las previsiones contenidas en dicha Directiva.

Entre los compromisos contraídos por España, al transponer dicha directiva, se encuentra la obligación de garantizar el seguimiento de los efectos negativos de la contaminación atmosférica en los ecosistemas, basándose en una red de lugares de seguimiento que sea representativa de sus hábitats de agua dulce, naturales y semi-naturales y tipos de ecosistemas forestales.

Para dar cumplimiento a dicha obligación, el Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico (MITERD) encargó a TRAGSATEC los trabajos para establecer las bases para el estudio de los impactos de la contaminación atmosférica en el estado de los ecosistemas acuáticos dentro del contrato PLAN PIMA ADAPTA. SERVICIO TÉCNICO PARA LA VIGILANCIA DE LAS ESTACIONES DE REFERENCIA Y OBTENCIÓN DE LA LÍNEA BASE PARA EVALUAR LAS ALTERACIONES DEBIDAS AL CAMBIO CLIMÁTICO Y A LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA. SITUACIÓN ACTUAL (**21.803-0985/0411**).

El presente documento constituye el informe final de dichos trabajos en relación al seguimiento del efecto del depósito atmosférico.

o



2.1. Acidificación

2.2. Eutrofización

2.3. Contaminación producida por otras sustancias
- 2.3.1. Carbono orgánico disuelto
- 2.3.2. Compuestos orgánicos persistentes
- 2.3.3. Metales tóxicos

2.4. Aparición de especies exóticas

2. Impactos del depósito atmosférico en aguas continentales y variables a estudiar

Los principales impactos que ocasiona el depósito atmosférico en los ecosistemas acuáticos son la acidificación (SO_x y NO_x), la eutrofización (PT y NT), la contaminación producida por otras sustancias (COPs, As, Cd, Pb, Hg, Ni, disruptores endocrinos, etc.) y la aparición de especies exóticas.

2.1. Acidificación

La contaminación atmosférica por óxidos de azufre y nitrógeno tiene efectos acidificantes en los suelos y aguas continentales donde se deposita, tanto por lluvia ácida, como por depósito atmosférico seco, afectando así a la diversidad en tierra y agua (Almer *et al.* 1974; Carpenter *et al.* 1992; Duprè *et al.* 2010; Moiseenko 1994; Nakahara *et al.* 2010; Wright *et al.* 1976; Yu *et al.* 2017).

Aunque existen fuentes naturales que pueden influir en la acidificación de ríos y lagos (i.e. factores geológicos, geoquímicos, biológicos y climáticos), en Europa los factores principales desde la década de 1960 han estado relacionados con las actividades humanas (Newell and Skjelkvåle 1997) y la emisión de SO_x y NO_x. Las considerables reducciones en las emisiones de SO_x en las últimas tres décadas, han dado lugar a que las emisiones de NO_x pasen a convertirse en los principales componentes acidificantes en los ecosistemas terrestres y acuáticos. No obstante, las emisiones de SO_x, con mayor potencial de acidificación que NO_x, aún contribuyen a la acidificación (EEA 2018).

Esta acidificación puede tener efectos graves sobre los ecosistemas, ya que muchos de los organismos acuáticos son sensibles a ella, produciéndose alteraciones en todos los niveles tróficos.

El efecto principal de la acidificación no está tan relacionado con la corrosividad, sino, principalmente, con una mayor movilización de metales potencialmente tóxicos por solubilización (Beaune *et al.* 2018; Moiseenko *et al.* 2018; Skjelkvåle *et al.* 2001), lo que aumenta el riesgo de absorción en la cadena alimentaria. La disminución del pH en las aguas varía la composición química de estas, ya que se liberan al agua iones de metales pesados que, a pH superior, se encontraban inmovilizados en formas insolubles. Dichos metales tóxicos pueden tener graves impactos en los ecosistemas, debido principalmente a su toxicidad ambiental y, en algunos casos, a su tendencia a bioacumularse, un proceso por el cual el tóxico no puede ser digerido y excretado por el ser vivo y, por lo tanto, se acumula lentamente en el organismo, y a su tendencia a biomagnificarse, un proceso por el que aumentan las concentraciones de un contaminante en los tejidos de los organismos pertenecientes a niveles superiores de la cadena trófica.

En el marco de la Unión Europea, el impacto negativo de las emisiones de compuestos acidificantes se ha concentrado principalmente en Europa central, especialmente en Alemania, Polonia y República Checa, además del Reino Unido y la península escandinava (Grennfelt *et al.* 2020). Por el contrario,

en España, las concentraciones e impacto de estos compuestos siempre ha sido menor (Austnes *et al.* 2018; Rodriguez-Navarro, di Lorenzo, and Elert 2018). Así lo confirma el análisis incluido en el informe "ICP-Waters Report 135/2018" (Austnes *et al.* 2018), para el que se seleccionaron 40 puntos de las redes nacionales españolas para valorar la acidificación. Estos puntos disponían de una frecuencia variable de datos medidos de pH y alcalinidad desde 1990 y no se encontraban sometidos a presión humana de cualquier otro tipo. Los resultados mostraron que, de acuerdo con el análisis de los valores promedio de pH y alcalinidad (meq/l $CaCO_3$) de todas las mediciones registradas, no había una tendencia significativa ni ningún episodio de acidez durante el período de seguimiento; siendo el valor mínimo de pH registrado en cualquiera de estas estaciones siempre mayor de 5,8-6,0 (MITECO 2019).

La producción de ácidos sulfúricos y nítricos contaminantes y la descarga de las precipitaciones ácidas suelen ocurrir en lugares distantes de las fuentes contaminantes (Kalff 2002). El aire que contiene estos contaminantes se desplaza por la acción de la circulación atmosférica y los efectos de la lluvia ácida pueden ocurrir en lugares (incluso países) distintos de donde se encuentran las causas que las produjeron; por ello, se habla de contaminación transfronteriza. Esto explica que, por ejemplo, gran parte de la lluvia ácida de los países escandinavos llegara con las masas de aire contaminado procedentes de emisiones de las áreas industriales de Europa central y Gran Bretaña. España se encuentra al este del Atlántico, por lo que no tiene fuentes contaminantes relevantes a barlovento y no recibe contaminación significativa a larga distancia (al contrario de lo que ocurre en el norte y este de Europa). No obstante, existen algunos estudios que apuntan a una cierta circulación de contaminantes procedentes de Francia, Portugal o de la actividad de buques en el Mediterráneo (Vivanco *et al.* 2012).

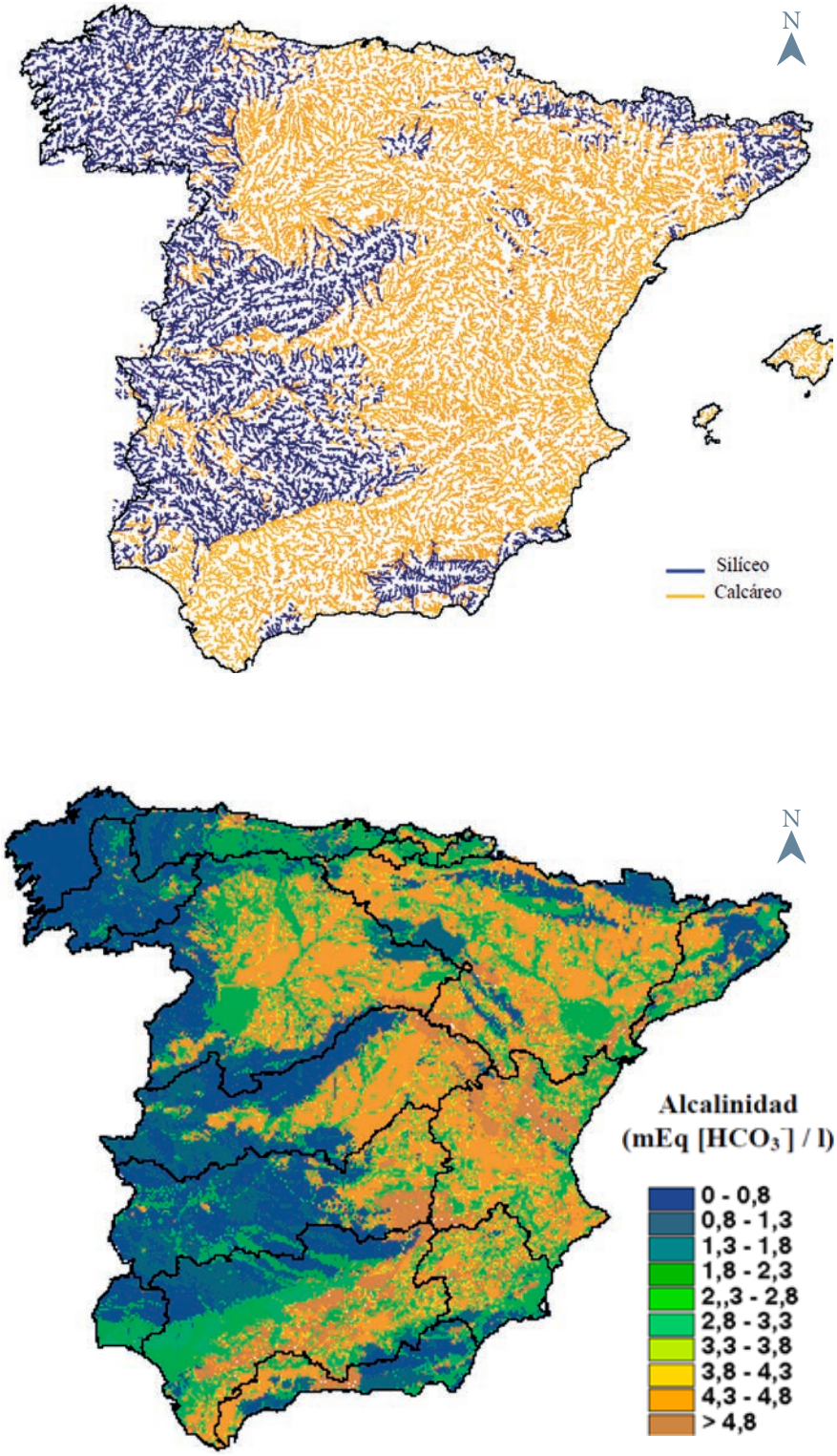
Además, es importante destacar que los efectos potenciales de la acidificación en general, y en particular en la Península ibérica, están determinados también por el tipo de litología existente en cada cuenca (Figura 1). Las áreas potencialmente sensibles a la acidificación se encuentran principalmente en el área occidental y en las zonas montañosas en el NE (Pirineos), en pequeñas cuencas en el C-NE (Cordillera Ibérica) y en el SE (Sierra Nevada y cuencas costeras). El resto del país está cubierto de litología cuya composición se puede considerar "tamponadora" (por ejemplo, calcárea, evaporitas, o mezclas sedimentarias).

Así pues, el enfoque de España a la hora de estudiar los efectos de la contaminación atmosférica es, en parte, distinto a los que se están haciendo en Europa, cuyas fuentes, litologías, y patrón de circulación de los vientos contrastan, en su acción conjunta acidificadora, con lo imperante en la Península ibérica.

Con objeto de corroborar este hecho teórico con resultados empíricos, además de considerarse el pH, se ha incluido el análisis de la capacidad neutralizadora de la acidez (CNA) y la dureza en la red de seguimiento, lo que permitirá observar con mayor seguridad una posible afección por acidificación a largo plazo. Asimismo, se medirá el sulfato disuelto para detectar su posible aumento en el ecosistema.

En caso de observarse la afección de algún ecosistema, se prestará especial atención a la aparición de daños biológicos causados por esta. Además, se atenderá a la desaparición de especies sensibles a la acidificación dentro de elementos biológicos, como pueden ser los invertebrados *Acroperus harpae* Błędzki & Rybak (2016), *Acroperus angustatus* Błędzki & Rybak, 2016 y las diatomeas *Achnanthes microcephala* Kutz., *Cymbella gracilis* (Rabh.) Cleve y *Anomoeoneis vítrea* (Grun.) ross.

Figura 1. Mapa de la geología (silícea o calcárea) (arriba) y de la alcalinidad de las aguas del territorio peninsular español (abajo). Fuente: https://www.icp-waters.no/2018/10/18/2018-regional-acidification-assessment/



2.2. Eutrofización

El nitrógeno (N) y el fósforo (P) son elementos clave que controlan la composición, diversidad, dinámica y funcionamiento de las especies de muchos ecosistemas terrestres, de agua dulce y marinos (Vitousek *et al.* 1997).

El fósforo es un elemento escaso en la naturaleza que, a diferencia del nitrógeno y carbono, carece de fases gaseosas estables por lo que los ecosistemas dependen en gran medida de la meteorización y transporte en fase acuosa o en forma de aerosoles de estos compuestos (Filippelli 2008; Mahowald *et al.* 2008). Esto suele convertir al fósforo en uno de los elementos más limitantes para la vida.

El nitrógeno (N_2), por el contrario, es un elemento muy abundante y bien distribuido en la tierra (78 % del aire atmosférico), pero es altamente inaccesible para la biota que requiere de la fijación del nitrógeno llevada a cabo por un grupo reducido de organismos (bacterias fijadoras del nitrógeno y algas nitrificantes) para acceder a este recurso (Martínez-Espinosa *et al.* 2021).

Actualmente ambos elementos se encuentran en concentraciones muy superiores a las observadas en los registros geológicos, lo que causa desequilibrios y eutrofización (Penuelas *et al.* 2020). Este último fenómeno, en particular, ocurre cuando los lagos y ríos experimentan un crecimiento excesivo de organismos fotosintéticos debido al exceso de nitrógeno y fósforo derivados del lavado de fertilizantes, los desechos asociados a la producción animal, los vertidos de aguas residuales (Hassell, Barrett, and Dempster 2020; Torrent, Barberis, and Gil–Sotres 2007) y otras fuentes de contaminación por nutrientes. La eutrofización provoca también fases anóxicas por lo que la intensidad y frecuencia de este fenómeno están relacionadas con cambios en la distribución y abundancia de las especies animales y vegetales en los ecosistemas afectados (Vitousek *et al.* 1997).

Una de las vías de entrada de estos compuestos eutrofizantes, son el transporte por la atmósfera y su posterior depósito en sistemas terrestres o acuáticos a través de la lluvia, la nieve o el depósito seco, pudiendo alcanzar zonas alejadas de los núcleos industriales y agrícolas.

En relación con los compuestos de nitrógeno, los principales gases responsables de la eutrofización de los ecosistemas acuáticos por contaminación atmosférica son los óxidos de nitrógeno (NO_x) y amoníaco (NH_3). Se generan fundamentalmente durante la combustión de hidrocarburos o bien se derivan de los procesos relacionados con las actividades agropecuarias (Vitousek *et al.* 1997).

Las formas químicas reactivas de N disponibles para la vida son conocidas como N reactivo (Nr) y, en España, concretamente, el depósito de Nr atmosférico es inferior al registrado en Europa central, pero algunas evidencias indican que el enriquecimiento de Nr ya se está produciendo en algunos ecosistemas ibéricos (García-Gómez *et al.* 2020; Grennfelt *et al.* 2020; Liu *et al.* 2019). Es más, las tendencias actuales de consumo energético y de emisiones de óxidos de N a la atmósfera indican que para 2050 su depósito se habrá duplicado. En general, las emisiones de óxidos de nitrógeno NO_x (NO_2^-, NO_3^-) han decrecido en casi toda la Unión Europea gracias a los programas puestos en marcha durante la década de 1990 (Schwede *et al.* 2018). Por el contrario las emisiones de NH_3 en España no han decrecido y presentan una tendencia al alza aparejada al incremento de la cabaña porcina (Soto-Herranz *et al.* 2021).

Para los compuestos de P, en cambio, las fuentes causantes de su depósito desde la atmósfera son a través del polvo (82%), favorecido por el uso masivo de fertilizantes en algunas zonas del globo, partículas orgánicas (12%) y cenizas provenientes de incendios forestales (5%) (Brahney *et al.* 2015; Mahowald *et al.* 2008; Penuelas *et al.* 2020). Entre ellos, los aportes (naturales) de polvo sahariano, son los que pueden representar una contribución relevante de nutrientes a zonas de aguas oligotróficas, tanto en masas de agua de interior como marinas (Reche and Casamayor 2011). La frecuencia de estos eventos en la Penín-

sula ibérica ha decrecido en las últimas décadas y estudios recientes predicen reducciones en la frecuencia y magnitud del depósito sahariano, bajo diferentes escenarios de cambio climático (Evan *et al.* 2016; Fernández *et al.* 2019; Yuan *et al.* 2020), ver Figura 2.

El proyecto POSAHPI (Polvo Sahariano en la Península ibérica y en las islas Baleares) realiza un estudio detallado de la incidencia del polvo sahariano en el dominio Iberia-Baleares en los últimos 10.000 años. Según explica Jorge Pey, investigador ARAID en el Instituto Pirenaico de Ecología y líder del proyecto POSHAPHI, para arainfo.org, "La geografía de nuestro país es tan singular que favorece un fenómeno curioso, […] la zona que registra mayores tasas de depósito de polvo sahariano es una de las zonas en las que la frecuencia de oleadas de polvo es menor: los Pirineos. Esta cordillera, con picos de más de 3.000 metros de altura, actúa como una barrera natural que favorece el lavado de la atmósfera en ambos lados. En su vertiente sur se lava de contaminantes emitidos o transportados desde el sur, como por ejemplo el polvo sahariano. En su vertiente norte ocurre lo mismo, pero con contaminantes que proceden del norte, en su mayoría generados por el ser humano. Al final, lo que ocurre es el llamado "efecto Foehn", que favorece las precipitaciones en la vertiente a barlovento, magnificando los procesos de depósito de aerosoles".

El proyecto DONAIRE, que coordina una red encargada de la monitorización reciente del polvo, ha mostrado que en zonas de Andalucía muy próximas a las áreas donde se genera el polvo sahariano, el depósito anual alcanza los 5 o 6 g/m^2, mientras que en zonas como el Parque Nacional de Ordesa y Monte Perdido los valores suben a 8 o 9 g/m^2 (Fuente: araninfo.org).

Figura 2. Llanos del Hospital de Benasque. Foto: Chemary Carrera (Fuente: https://arainfo.org/) Titular: El Pirineo Aragonés registra una acumulación de polvo sahariano sin precedentes en las últimas décadas; el fenómeno depositó hasta 33 gramos por metro cuadrado en el valle de Benás donde se produjeron las denominadas "lluvias de barro" (feb-21).



Cabe destacar que este tipo de materiales alóctonos que llegan a las aguas continentales no tiene gran repercusión en la mayoría de ecosistemas en los que los aportes por otras vías suponen un volumen mucho mayor. Sin embargo, sí que podrían ser muy relevantes sobre ríos con pequeñas cuencas y lagos prístinos de alta montaña donde la mineralización, y en especial el contenido en fósforo, son muy bajos, y estos pequeños depósitos pueden alterar la mineralización de sus aguas y representar una fuente extraordinaria de fósforo en ocasiones puntuales. En los lagos de Sierra Nevada, el aumento de la temperatura y el depósito de polvo del Sahara que contiene fósforo y calcio parecen estar afectando a la biota y aumentando la productividad durante las últimas décadas (Jiménez *et al.* 2018). El depósito de polvo con fósforo también podría estar causando un posible cambio de la limitación de fósforo a nitrógeno para el fitoplancton en algunos lagos pirenaicos (Camarero and Catalan 2012) y del sistema ibérico.

En consecuencia, la eutrofización será probablemente el efecto más importante que tenga el depósito atmosférico sobre los ecosistemas acuáticos de nuestro país. El depósito de formas de nitrógeno y de fósforo puede causar una paulatina eutrofización de las aguas enclavadas en los entornos naturales menos impactados donde la contaminación por otras vías no sea significativa, empeorando el estado ecológico de los ecosistemas acuáticos más prístinos y aislados.

En concreto, para evaluar el impacto de eutrofización, se consideran la concentración de las diferentes formas de nitrógeno y fósforo y se evalúan los índices biológicos sensibles a la eutrofización. En este sentido, las propias métricas biológicas utilizadas para la evaluación del estado ecológico pueden resultar útiles en el seguimiento del depósito atmosférico. Además, se prestará atención a taxones potencialmente indicadores de eutrofización de cada elemento de calidad biológico como pueden ser los macrófitos pertenecientes a los géneros *Spirogyra*, *Oedogonium* o *Mougeotia* o las especies de invertebrados bentónicos *Bosmina longirostris*, *Chydorus sphaericus*, *Diaphanosoma brachyurum*, *Acanthocyclops americanus*, *Diacyclops bicuspidatus odessanus*.

2.3. Contaminación producida por otras sustancias

Además de los problemas de la contaminación atmosférica que se han tratado en los apartados anteriores, existen otros contaminantes que también están llegando por vía atmosférica a los ecosistemas acuáticos epicontinentales, tales como los contaminantes metálicos tóxicos y los compuestos orgánicos persistentes (COPs), aunque hay muchos otros.

Las concentraciones atmosféricas de contaminantes metálicos tóxicos (como As, Cd, Pb, Hg y Ni) o los compuestos orgánicos persistentes (como los PAHs y los compuestos orgánicos halogenados) son bajas, aunque se produce su depósito y acumulación en suelos y ecosistemas acuáticos.

Es importante tenerlos en cuenta porque pueden causar daños en los ecosistemas por su bioacumulación en la cadena trófica, y porque en un futuro podrían tener graves repercusiones. A pesar de ello, en España las fuentes atmosféricas no parecen ser significativas en comparación con otras más importantes (como escorrentías o vertidos).

En consecuencia, en este apartado se consideran como otros contaminantes el **carbono orgánico disuelto** (ligado al transporte de metales y compuestos hidrófobos), los **metales tóxicos** y los **COPs**.

2.3.1. Carbono orgánico disuelto

El Carbono Orgánico Disuelto (COD) es el carbono asociado a la materia orgánica remanente en una muestra después de filtrar la misma (Evans, Monteith, and Cooper 2005), aunque este COD suele tener otros muchos elementos asociados (e.g. *O*, *H*, *N*, *S* o *P*) con enormes implicaciones para los ecosistemas acuáticos (Xenopoulos *et al.* 2021).

La materia orgánica disuelta es un agente aglomerante que juega un papel en el transporte de metales y compuestos hidrófobos (e.g. pesticidas) y como tal es un factor importante que controla la toxicidad de los metales diseminados a través el agua. Esta materia orgánica juega un papel importante en la regulación del Hg y la formación del metilmercurio (Me*Hg*), que resulta altamente tóxico para la biota (Xenopoulos *et al.* 2021).

En las últimas décadas, diversos estudios han ido constatando una tendencia positiva en el pardeamiento (browning/*brownification*) de las aguas especialmente asociado a un incremento en las concentraciones de COD en aguas del hemisferio norte (principalmente, Europa y Norte-América) (Filella and Rodríguez-Murillo 2014).

También se prevén cambios en la acidez del suelo y del agua superficial como resultado de la disminución del depósito de azufre atmosférico (SO_4^{2-}) (Monteith *et al.* 2007), incremento en el depósito de compuestos nitrogenados, cambio climático (Butturini and Sabater 2000; Humphries and Baldwin 2003) y cambios en los patrones de uso de la tierra incluyendo el reverdecimiento (Creed *et al.* 2018; Škerlep *et al.* 2020), así como combinaciones de estos (Pagano *et al.* 2014 y referencias en la publicación).

La disminución del depósito de compuestos acidificantes (Grennfelt *et al.* 2020) ha conducido a pensar que en Europa lo que se está observando es un retorno hacia concentraciones pre-impacto (Monteith *et al.* 2007). En la península ibérica se espera una reducción en los caudales circulantes (e.g. Muñoz-Mas *et al.* 2016), lo que puede limitar la trasferencia de COD terrestre hacia los cauces de los ríos y su posterior transporte. No obstante, esta reducción podría verse compensada por diversos factores. Por un lado, el incremento en las masas forestales que está experimentando este territorio debido al abandono de las zonas rurales (Delgado-Artés *et al.* 2022) podría incrementar la disponibilidad de materia orgánica alóctona que sería arrastrada a los cauces durante las infrecuentes lluvias. Por otro lado, el crecimiento en las emisiones de amonio (NH_3) antes mencionado (Soto-Herranz *et al.* 2021) podría fertilizar las aguas y ocasionar un incremento en la actividad microbiana, favoreciendo la producción autóctona de COD, con inciertas consecuencias. En cualquier caso, ambos fenómenos se verán favorecidos por un incremento en el metabolismo asociado a unas temperaturas mayores (Xenopoulos *et al.* 2021).

Dado el número de interacciones que determinan la concentración última de estos compuestos, conocer de antemano las tendencias que presentarán resulta en estos momentos particularmente difícil (Xenopoulos *et al.* 2021). Así, al igual que para muchos fenómenos naturales (Hughes *et al.* 2017; Kuebbing *et al.* 2018), el estudio a largo plazo de este tipo de compuestos se hace particularmente necesario para conocer las tendencias, y su efecto en los ecosistemas, lo que subraya la pertinencia de monitorizar este parámetro.

2.3.2. Compuestos orgánicos persistentes

Los Compuestos Orgánicos Persistentes (COPs) son compuestos asociados a pesticidas (como DDT), productos químicos usados en procesos industriales (como bifenilos policlorados, PCB) y subproductos derivados de estos procesos (como dioxinas y furanos) que suponen una amenaza para la salud y el medio ambiente a nivel global debido a que:

- Poseen una combinación particular de propiedades físicas y químicas tales que, una vez liberados al medio, permanecen intactos durante periodos de tiempo excepcionalmente largos, ya que son resistentes a la fotolisis y degradación química y/o biológica (Buccini 2003).
- Tienen potencial para trasportarse a larga distancia, pudiendo llegar a regiones en las que nunca se han producido y/o utilizado como puedan ser regiones alpinas o ambos polos (Ashraf 2017; Qing Li *et al.* 2006).
- Se caracterizan por una baja solubilidad en agua y una alta solubilidad en lípidos (Kow o logaritmo del coeficiente de partición octanol-agua > 5), lo que resulta en su bioacumulación en los tejidos grasos de los organismos vivos, incluidos los humanos y provoca que aparezcan en mayor concentración a medida que ascendemos en la red trófica (Buccini 2003; Qing Li *et al.* 2006) (biomagnificación).
- Globalmente, tanto los humanos como la fauna salvaje están expuestos a estos compuestos, en muchos casos durante períodos prolongados de tiempo que abarcan generaciones, lo que favorece la aparición de efectos tóxicos agudos y crónicos para ambos grupos pues son compuestos mutagénicos, neurotóxicos, carcinogénicos y disruptores del sistema endocrino (Buccini 2003; Nadal *et al.* 2015).

Dada su baja solubilidad en agua, la mayoría de los COPs son muy difíciles de detectar mediante el análisis químico del agua. Por el contrario, su capacidad para bioconcentrarse, en los tejidos grasos, y biomagnificarse, a medida que se asciende en la cadena trófica, hace que sí sean cuantificables en biota. Dentro de esta, los peces de agua dulce son un taxón con una longevidad significativamente más alta, y eso hace que acumulen contaminantes a un nivel mucho mayor que los macroinvertebrados, de vida sensiblemente más corta. Por ello, los peces son los organismos más adecuados para estudios de los niveles de polución por COPs, así como de su transporte.

El manual del ICP Waters (Skjelkvåle 2010) proporciona una lista de los COPs que deberían ser analizados en agua, no obstante, con base en experiencias anteriores, en las que se pusieron de manifiesto la gran dificultad de detectarlas en esta matriz, la Dirección General del Agua (MITERD), optó por analizar la mayoría de substancias de esta lista en biota.

En consecuencia, los COPS que finalmente se incluyen en la red de seguimiento en matriz biota son:

Tabla 1. Listado de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) analizados en muestras de biota.

PAH: Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	PCBs: Bifenilos policlorados	Compuestos semivolátiles
Fluoreno	Congénere 28	α-hexaclorociclohexano
Fluoranteno	Congénere 52	β-hexaclorociclohexano
Pireno	Congénere 101	δ-hexaclorociclohexano
Benzo-(b)-fluoranteno	Congénere 118	γ-hexaclorociclohexano
Benzo-(k)-fluoranteno	Congénere 138	Hexaclorobenceno
Benzo-(a)-pireno	Congénere 153	p,p'-DDD
Indeno-(1,2,3-c,d)-pireno	Congénere 180	p,p'-DDE
Benzo-(g, h, i)-perileno		Pentaclorobenceno

2.3.3. Metales tóxicos

El mercurio es extremadamente volátil y puede circular por la atmósfera (durante más de un año) para acabar depositado a centenares de kilómetros de donde se ha producido (Lyman *et al.* 2020; Schroeder and Munthe 1998). La combustión de carbón, la incineración de residuos (tanto urbanos como industriales) y la metalurgia, son las principales fuentes antropogénicas de mercurio atmosférico en el mundo (Schroeder and Munthe 1998).

Durante el tiempo que este compuesto está en la atmósfera el Hg^0 sufre ciertos procesos de oxidación que lo convierten en Hg^{II} (Lyman *et al.* 2020). Esta forma oxidada es mucho menos volátil y acaba, fácilmente, solubilizado o agregado sobre aerosoles que son posteriormente eliminados de la atmósfera a través del depósito húmedo y seco (Driscoll *et al.* 2013; Lyman *et al.* 2020). Una proporción muy importante de este depósito acaba retenido en los bosques, principalmente absorbido por las plantas, en forma de Hg^{II}, para luego ser transportado al suelo donde es almacenado, a menudo en forma de metil-mercurio (CH_3Hg^+).

En general, el Hg^0, y en menor medida el Hg^{II}, son relativamente inertes (Lyman *et al.* 2020). Sin embargo, de toda la cadena de trasformaciones que sufre de forma natural este elemento, el metil-mercurio (Me*Hg*) es uno de los compuestos más preocupantes. Es tóxico, pudiendo llegar a causar problemas cognitivos y la muerte, y tiene la capacidad de bioconcentrarse más de un millón de veces en la cadena alimentaria en comparación con las otras formas en que ocurre este elemento (Schroeder and Munthe 1998).

Una vez producido el proceso de metilación, el MeMg, entra en la cadena trófica y, al igual que los COPs, tiende a bioacumularse y biomagnificarse a medida que ascendemos en la red trófica (Jernelöv, Lann, and Jernelov 1971; Schroeder and Munthe 1998). Por otro lado, esto facilita su detección en el tejido

muscular de los peces (Chételat *et al.* 2020). Así, es posible monitorizar en los organismos acuáticos el mercurio a muchos kilómetros de distancia de donde fueron producidos (Munthe *et al.* 2007) .

El ciclo del mercurio en los ecosistemas acuáticos es complejo y la relación entre la cantidad de mercurio depositado y las concentraciones en organismos vivos no es directa y/o lineal (Branfireun *et al.* 2020; Munthe *et al.* 2007). La cantidad de mercurio inorgánico disponible para la metilación, la tasa de metilación y, por último, la absorción y transferencia a través de los niveles tróficos, están condicionados por factores ambientales (tamaño de cuenca, tipo de cobertura vegetal, etc.), fisicoquímicos (pH, materia orgánica disuelta/DOM, nutrientes o temperatura) y biológicos (productividad, estructura de la cadena trófica) (Branfireun *et al.* 2020; Depew *et al.* 2013). Todos estos factores interactúan y enmascaran la relación entre las emisiones de mercurio y su presencia en la biota acuática, lo que hace imprescindible la disponibilidad de series largas de datos, tanto de concentraciones como del resto de factores, para evaluar los impactos de la contaminación atmosférica.

Con **periodicidad anual**, se han llevado a cabo análisis de **mercurio en la fauna piscícola**, con el objetivo de monitorizar la llegada de este metal pesado a los puntos de control de la red NEC. Para ello, se han seguido las recomendaciones del documento *Guía nº 32 Biota Monitoring* (EC 2014) de la Directiva Marco del Agua (EC 2000), que pretenden minimizar la variabilidad natural en el análisis de metales pesados en biota.

2.4. Aparición de especies exóticas

Está ampliamente contrastado que las alteraciones en los ecosistemas acuáticos, incluyendo la causada por la contaminación atmosférica, está relacionada con la desestabilización de las comunidades naturales, lo que puede favorecer la implantación de especies exóticas y/o invasoras (Crooks, Chang, and Ruiz 2011).

La influencia que la contaminación tiene como facilitadora de la invasión de especies exóticas es difícil de cuantificar, y depende enormemente del caso de estudio, taxón o taxones, y de las técnicas de análisis empleadas, aunque existen numerosos estudios destacando su posible influencia (Crooks, Chang, and Ruiz 2011; Kim, Atique, and An 2021).

En consecuencia, dentro de cada análisis de los elementos de calidad biológicos que se determinan para este estudio en ríos (diatomeas, macrófitos, invertebrados bentónicos y peces) y lagos (fitoplancton, macrófitos e invertebrados bentónicos), se ha prestado especial atención a la aparición de especies exóticas invasoras y se evaluará hasta qué punto la colonización por parte de estas especies ha podido ser favorecida por cambios en la acidez o el estado trófico del agua ligados a los aportes atmosféricos.

En comparación con otros taxones, la taxonomía de peces está generalmente mejor resuelta (Doadrio 2002; Simon 1999), aunque, gracias a los estudios genéticos, continúan describiéndose nuevas especies invasoras que permanecían inadvertidas (Corral-Lou *et al.* 2019; Ribeiro *et al.* 2015). Por el contrario, la taxonomía de macroinvertebrados, pero especialmente la de diatomeas, está menos resuelta y continúan describiéndose nuevas especies continuamente en la Península ibérica (Fernández-Moreno *et al.* 2022). Además, las diatomeas son fácilmente dispersadas por multitud de organismos ya sean pájaros o mamíferos (Leone *et al.* 2014; Manning *et al.* 2021) y presentan especies cosmopolitas pero también endemismos (Vanormelingen, Verleyen, and Vyverman 2009), lo que dificulta en gran medida conocer

el origen. Por tanto, en no pocas ocasiones, la única manera de conocer si una especies es o no invasora se basa en su ausencia en las colecciones históricas de los museos (Coste and Ector 2000). A medida que aumenten los estudios genéticos y se completen las bases de datos, esta limitación se irá reduciendo (Mortágua *et al.* 2019).

En los apartados 6 y 7 de este informe, se incluye la relación de especies exóticas observadas durante el periodo objeto de estudio (2019-2023) por elemento de calidad biológico. Dicha relación, servirá de base para notificar la presencia de estos taxones y conocer su área de colonización.

o



3.1. Características generales

3.2. Características particulares en ríos y lagos

3.3. Litología

3.4. Características específicas para la península ibérica

3.5. Disponibilidad de datos históricos

3. Criterios principales para la selección de los lugares de estudio

Con el fin de realizar el seguimiento de los efectos potenciales del depósito atmosférico en los ecosistemas acuáticos epicontinentales, se deben seleccionar lugares de estudio que permitan obtener una evidencia directa de estas repercusiones, de manera lo más inequívoca posible. Para ello, se ha tenido en cuenta una serie de características generales, particulares (para ríos y lagos), la litología de la zona, las características específicas de la península ibérica y la disponibilidad de datos históricos.

3.1. Características generales

Según las recomendaciones recogidas en el manual de ICP Waters (Austnes *et al.* 2018), en la medida de lo posible, los lugares elegidos deben cumplir los siguientes requisitos:

- La red de monitoreo debe incluir, dentro de lo posible, preferentemente sitios que no tengan impactos de fuentes locales de contaminación (por ejemplo, aguas residuales domésticas, aguas residuales industriales, agricultura, ganadería, etc.), y los impactos del depósito atmosférico puedan distinguirse dada la ausencia de otras presiones significativas.
- El lugar debe ser característico del tipo de ecosistema (tipo de masa de agua) que va a ser objeto de seguimiento.
- El lugar debe ser sensible a la presión de que se trate, de tal manera que, si se produce algún impacto, este debe ser rápidamente observable.
- Deben elegirse sitios que representen la diversidad de la región (química, biológica y geográficamente). En regiones con muchos sitios potenciales de muestreo cerca uno del otro, se debe seleccionar el o los sitios que se consideren los más apropiados para cumplir con los objetivos del programa. Es más importante cubrir varias regiones que tener muchos sitios cercanos entre sí.
- Es importante tener una buena cobertura regional de los sitios, especialmente las regiones con cuencas sensibles a los efectos del depósito atmosférico.
- Son recomendables lugares en los que se tenga confianza de que no van a existir cambios en las influencias locales. Se pueden perder registros a largo plazo muy valiosos debido a cambios locales significativos. Por ejemplo, las áreas protegidas como los parques nacionales, naturales y las reservas generalmente están bien protegidas de los cambios.

- El número de sitios debe equilibrarse con la capacidad de apoyar el monitoreo de manera sostenible y a largo plazo. Un mayor número de sitios aumenta las posibilidades de realizar pruebas de tendencias a escala regional, y una elevada frecuencia permite detectar cambios más finos y mejora la interpretación de los resultados.
- Cuando la silvicultura afecta al área de captación, el tamaño de la cuenca debería ser lo suficientemente grande, en relación con la escala de las actividades forestales, como para que las medidas individuales, como las talas de aclarado, no tengan un impacto importante en la calidad del agua.
- Si es posible, se recomienda seleccionar sitios de cuencas que reciben diferentes niveles de contaminación del aire.

Además, cuando sea posible, se utilizarán los emplazamientos y los datos recabados con arreglo a otros programas. En este sentido, el presente proyecto incluye un planteamiento para, en la medida de lo posible, integrar la red para la determinación de las condiciones de referencia, el seguimiento del cambio climático y el depósito atmosférico.

3.2. Características particulares en ríos y lagos

Además de las características mencionadas en el apartado anterior, según las categorías de ríos y lagos, deben seguirse las siguientes recomendaciones:

Las masas de agua de la categoría lagos seleccionadas serán, preferiblemente:

- Masas exorreicas con un tiempo de residencia corto, no superior a 1 año. Los lagos con tiempos de residencia muy largos reaccionan lentamente a los cambios en los depósitos de contaminantes del aire y no son buenos candidatos para detectar tendencias para escalas de tiempo de décadas.
- Los lagos deben seleccionarse preferiblemente en la parte de cabecera de la cuenca, preferentemente sin la existencia de un lago más grande aguas arriba.

En el caso de masas de agua de la categoría ríos, se recomienda seleccionar:

- Pequeños ríos o arroyos.
- Masas de agua con cuencas de aportación pequeñas ya que estas reaccionan con mayor rapidez que las de mayor tamaño al depósito de contaminantes atmosféricos.
- Sin embargo, el sitio debe ser lo suficientemente grande como para mantener un flujo permanente durante todo el año.
- En regiones con una gran cantidad de lagos, se seleccionarán los ríos con una mínima influencia lacustre y, si es posible, debe evitarse la presencia de lagos aguas arriba del tramo seleccionado.

3.3. Litología

La litología de la zona objeto de estudio es uno de los factores más importantes a la hora de estudiar la acidificación y eutrofización por contaminantes atmosféricos:

- Las zonas silíceas son más sensibles a la acidificación, al tener menor capacidad tamponadora en sus aguas, lo que las hace idóneas para ser seleccionadas como estaciones de muestreo para la detección de impactos por acidificación.
- Las zonas calcáreas son menos sensibles a la eutrofización por depósito de fósforo, puesto que el fósforo inorgánico soluble contaminante reacciona con el hidróxido cálcico del agua para formar fosfatos cálcicos de baja solubilidad que precipitan y no quedan disponibles para la producción primaria. En consecuencia, para realizar un seguimiento de la eutrofización por depósito atmosférico también sería preferente seleccionar cuencas pobres en rocas carbonatadas y evaporíticas.

3.4. Características específicas para la península ibérica

España tiene unas condiciones particulares que también deben ser tomadas en consideración a la hora de decidir los ecosistemas acuáticos óptimos donde estudiar los efectos del depósito atmosférico.

Se caracteriza por tener una **elevada densidad agraria, ganadera y urbana**, quedando pocos lugares de cotas medias y bajas totalmente naturales, en los que no exista presión por contaminación antropogénica. En estos lugares alterados es muy difícil detectar los agentes de depósito atmosférico, y discriminarlos del resto, que en general suelen contribuir en mayor proporción. Así pues, todas las cuencas con una importante influencia agraria, ganadera, silvícola, urbana o industrial, que alteraran las condiciones naturales de los ecosistemas acuáticos que hay en ellas, directamente o por escorrentías, harían prácticamente indetectable el depósito atmosférico, y deben ser excluidas de la red de estudio.

Con el objeto de evaluar el depósito atmosférico de tipo eutrofizante (por nutrientes) se deben seleccionar lugares oligotróficos donde las concentraciones de nutrientes naturales sean bajas, tanto disueltos en el agua, como almacenados en el sedimento; incluyendo el estado de la cuenca subterránea del lago en casos con régimen de aportación hipogénico. En lagos, es difícil encontrar candidatos de masas de agua no impactadas de algunos tipos, por lo que varios de ellos no cuentan con representantes en los que poder evaluar los efectos negativos del depósito atmosférico. Es por ello que, para complementar la red de lagos, se ha ampliado la búsqueda a lagunas y humedales no catalogados como masa de agua.

Otra de las características particulares de la Península ibérica es la gran **abundancia de ecosistemas acuáticos temporales; masas de agua en las que se produce una interrupción recurrente del volumen o caudal, o que se secan completamente**. Muchos ríos y lagos mediterráneos se secan de manera natural durante el verano, pero recuperan el agua con las lluvias otoñales (por escorrentías o surgencias) aunque pueden permanecer secos durante varios años debido a la fuerte variabilidad hidrológica de un año a otro. A pesar de las recomendaciones del manual de ICP Waters (Austnes *et al.* 2018), estas masas de agua temporales pueden ser interesantes de evaluar, ya que lo depositado durante el periodo de desecación entraría en forma de pulso al retomarse la inundación, lo cual podría manifestarse en unos efectos aún más marcados.

Por último, dada la dominancia de una **litología calcárea** en España (cuya composición confiere poder tamponador) y/o la baja entrada de contaminantes precursores de la acidificación de origen transfronterizo, no se espera que la acidificación vaya a tener una gran repercusión (al contrario de lo que ocurre en ciertas partes de Europa), por lo que, sin olvidar un seguimiento de la acidificación, los estudios deben enfocarse más en otros contaminantes, como los eutrofizantes.

3.5. Disponibilidad de datos históricos

Para el estudio de la influencia del depósito atmosférico y la constatación de sus efectos en ríos, lagos y humedales se debe recopilar toda la información disponible en NABIA y en las redes de control de seguimiento del estado de las masas de agua.

Cuando haya registros disponibles de programas anteriores o de estudios que ofrezcan fiabilidad y seguridad en cuanto a la calidad de los datos, se recabará información sobre los indicadores de depósito atmosférico que puedan servir como líneas de datos históricas, que, al abarcar una mayor cantidad de tiempo, permitan detectar cambios que se producen a lo largo de los años.

o



4. Red de seguimiento de los impacto del depósito atmosférico en lagos y ríos

Considerando los criterios expuestos en el apartado anterior, se seleccionó la red en ríos y lagos, ya presentada en el informe de "Impactos del depósito atmosférico en los ecosistemas acuáticos. Junio 2022", que consta de los siguientes puntos de muestreo:

Tabla 2. Red de seguimiento de la contaminación atmosférica. Se incluyen lagos, lagunas, humedales, ríos y arroyos. Los encabezados CPM y CMAS se refieren al código de punto de muestreo y al código de masa de agua respectivamente, según el sistema de evaluación de estado ecológico.

Código REFCON	Nombre	CPM	CMAS	X utm	Y utm	H utm	Tipo
eb02g	Estany Negre de Boí	EBL5987	ES091MSPF987	325506	4719011	31	L-T01
eb27g	Lac Redon	EBL5970	ES091MSPF970	317844	4723318	31	L-T01
ta02g	Laguna Grande de Peñalara	TA48305B01	ES030MSPF0455040	419269	4521447	30	L-T03
ma01g	Laguna de la Caldera	MA00MD0153	ES060MSPF0632500	470756	4101023	30	L-T09
ju01g	Laguna del Tejo (CL Torcas de Cañada del Hoyo)	JU06350015	ES080MSPFL12	595838	4426880	30	L-T10
ju03g	Laguna del Marquesado	JU05880011	ES080MSPFL14	613470	4449426	30	L-T12
cc04g	Estanyols del Pla dels Estanyets	H150001000	ES100MSPFH1500010	524896	4685269	31	L-T17
cn08g	Laguna Fonda			684550	4764344	29	
du06g	Laguna de la Clara			681223	4665355	29	
eb28g	Ibón de Acherito			687255	4750005	30	
du10r	Rebedul en Canalejas	DU01630003	ES020MSPF000000095	338078	4725556	30	R-T04
gv13r	Río Guadaloras en segundo cruce CO-140	GV09210003	ES050MSPF011006021	296570	4190246	30	R-T06
ju24r	Nacimiento en Lucena del Cid	JU05920001	ES080MSPF10.12.01.04.01.01	731004	4450641	30	R-T09
du31r	Agadon aguas arriba de Monsagro	DU05260001	ES020MSPF000000616	731700	4486982	29	R-T11
gv27r	Río Genil en el primer puente sobre el río	GVREF017BIO	ES050MSPF011011004	465454	4109838	30	R-T11
se14r	Río Tus. Arroyo de la Fuente del Tejo. El Molinete	TUS1	ES0701010701	540076	4240607	30	R-T12
ta10r	Tajo en Peralejos de las Truchas	TA53901B01	ES030MSPF0115010	591719	4492342	30	R-T12
cn62r	Río del Alba	NAL060	ES018MSPFES149 MAR001070	299082	4784268	30	R-T21
cn63r	Río Alama antes de confluencia con Añarbe	URU004	ES017MSPFES017 MAR002450	596659	4784957	30	R-T23
ta21r	Arbillas en Arenas de San Pedro	TA57809B04	ES030MSPF0727010	316902	4450979	30	R-T24
cn61r	Río Duje I	NO00560009	ES018MSPFES129 MAR000580	357268	4786793	30	R-T26
eb05r	Aurin en Isín	EB0539-BIO	ES091MSPF568	713487	4718789	30	R-T26
eb40r	Río Vellos	EB2211-BIO	ES091MSPF756	257857	4716309	31	R-T27
ms15r	Bibey aguas arriba de Porto	NO02280013	ES010MSPFES437 MAR001230	180757	4678926	30	R-T27
cn33r	Arroyo de Nueva	NO00310016	ES018MSPFES133 MAR000630	342727	4810025	30	R-T30

Figura 3 Localización geográfica de la Red de seguimiento NEC.



Figura 4. Aspecto general de alguno de los lagos seleccionados para la red de seguimiento NEC. De izquierda a derecha y de arriba abajo: Estanyols del Pla dels Estanyets (cc04g), Laguna Fonda (cn08g), Laguna de Marquesado (ju03g) y Lac Redon (eb27g).



o



5.1. Protocolos de muestreo y laboratorio

5.2. Protocolos para el cálculo de índices y métricas

5.3. Equipo humano

5. Normativa

Los métodos seguidos durante este proyecto son los indicados en los protocolos elaborados por la Dirección General del Agua dónde están disponibles, con el fin de normalizar la valoración del estado ecológico:

5.1. Protocolos de muestreo y laboratorio

Lagos

- Organismos fitoplanctónicos en lagos y embalses. Protocolo de muestreo de fitoplancton en lagos y embalses. M-LE-FP-2013.
- Organismos invertebrados bentónicos en lagos. Protocolo de muestreo y laboratorio de invertebrados bentónicos en lagos. ML-L-I-2013.
- Otro tipo de flora acuática en lagos. Protocolo de muestreo de otro tipo de flora acuática (Macrófitos) en lagos. M-L-OFM-2013.
- Para el estudio hidromorfológico en lagos no existe un protocolo aceptado por la Dirección General del Agua. Actualmente, este protocolo está en elaboración. Los estudios realizados en el presente trabajo han servido para el desarrollo y puesta en práctica de los mismos hasta su futura aprobación. Para realizar el estudio hidromorfológico y de presiones en lagos se han utilizado como base: el informe técnico realizado por el CEDEX "Establecimiento de las condiciones hidromorfológicas y físico-químicas específicas de cada tipo ecológico en masas de agua de la categoría lagos en aplicación de la directiva marco del agua". CEDEX 44-407-1-002 y la norma UNE-EN 16870 "Calidad del agua – "Guía para la determinación de las condiciones hidromorfológicas de los lagos", así como numerosa información recopilada de diferentes artículos e informes nacionales e internacionales.

Ríos

- Protocolo de caracterización hidromorfológica de masas de agua de la categoría ríos CÓDIGO: M-R-HMF-2019.
- Índice de Calidad del Bosque de Ribera (QBR). 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.
- MAGRAMA (2013) Protocolo de muestreo y laboratorio de flora acuática (organismos fitobentónicos) en ríos (Código: ML-R-D-2013).
- MAGRAMA (2015) Protocolo de muestreo y laboratorio de macrófitos en ríos (Código: ML-R-M-2015).
- CHE (2005). Metodología para el establecimiento el Estado Ecológico según la Directiva MARCO del Agua. Protocolo de muestreo y análisis para macrófitos.

- Protocolo de muestreo y laboratorio de invertebrados bentónicos en ríos vadeables (Código: ML-Rv-I-2013).
- Protocolo de muestreo de fauna ictiológica en ríos (Código: ML-R-FI-2015).

5.2. Protocolos para el cálculo de índices y métricas

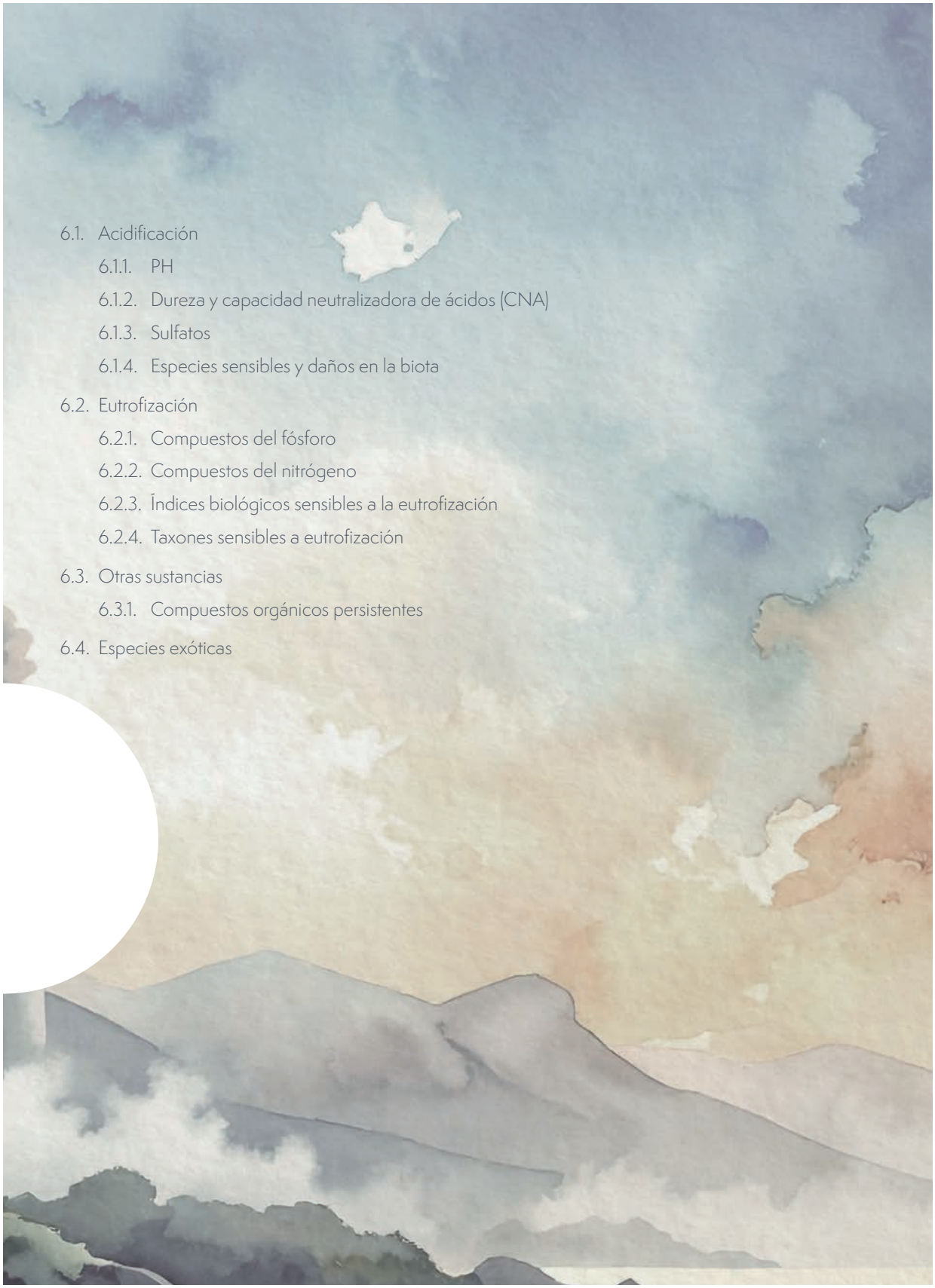
Lagos

- Organismos fitoplanctónicos en lagos y embalses. Protocolo de análisis y cálculo de métricas de fitoplancton en lagos y embalses. MFIT-2013.
- Organismos invertebrados bentónicos en lagos. Protocolo para el cálculo del índice de invertebrados IBCAEL en lagos. IBCAEL-2013
- Otro tipo de flora acuática en lagos. Protocolo de laboratorio y cálculo de métricas de otro tipo de flora acuática (Macrófitos) en lagos. OFALAM-2013.

Ríos

- MAGRAMA (2013) Protocolo de muestreo y laboratorio de flora acuática (organismos fitobentónicos) en ríos (Código: ML-R-D-2013).
- MAGRAMA (2015) Protocolo de muestreo y laboratorio de macrófitos en ríos (Código: ML-R-M-2015).
- Protocolo de cálculo del índice multimétrico específico del tipo de invertebrados bentónicos en ríos (Código: METI-2015).
- CHE (2005). Metodología para el establecimiento el Estado Ecológico según la Directiva MARCO del Agua. Protocolo de muestreo y análisis para macrófitos.
- Protocolo de muestreo y laboratorio de invertebrados bentónicos en ríos vadeables (Código: ML-Rv-I-2013).
- Asistencia técnica para el cálculo y adaptación del índice de macroinvertebrados bentónicos IMMi-T para todas las tipologías de ríos españoles. Ref.: TEC000431.
- Protocolo para el cálculo del índice IBMWP (Código: IBMWP-2013).
- EFI+ Consortium, 2009. Manual for the application of the new European Fish Index EFI+. A fish-based method to assess the ecological status of European running waters in support of the Water Framework Directive.
- García-Berthou, E. & Alcaraz, J. D., 2017. Cálculo y validación del Índice de peces europeo, European Fish Index (EFI+), en ríos españoles, en cumplimiento de la Directiva Marco del Agua. Informe final. Tragsatec.

o



6.1. Acidificación
6.1.1. PH
6.1.2. Dureza y capacidad neutralizadora de ácidos (CNA)
6.1.3. Sulfatos
6.1.4. Especies sensibles y daños en la biota
6.2. Eutrofización
6.2.1. Compuestos del fósforo
6.2.2. Compuestos del nitrógeno
6.2.3. Índices biológicos sensibles a la eutrofización
6.2.4. Taxones sensibles a eutrofización
6.3. Otras sustancias
6.3.1. Compuestos orgánicos persistentes
6.4. Especies exóticas

6. Resultados obtenidos en la red de seguimiento de lagos

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la red de seguimiento de lagos durante el periodo 2019-2023.

6.1. Acidificación

Para el seguimiento de la potencial acidificación de los ecosistemas acuáticos como consecuencia del depósito atmosférico, las variables físico-químicas medidas han sido el pH, la dureza, la capacidad neutralizadora de ácido y el sulfato disuelto.

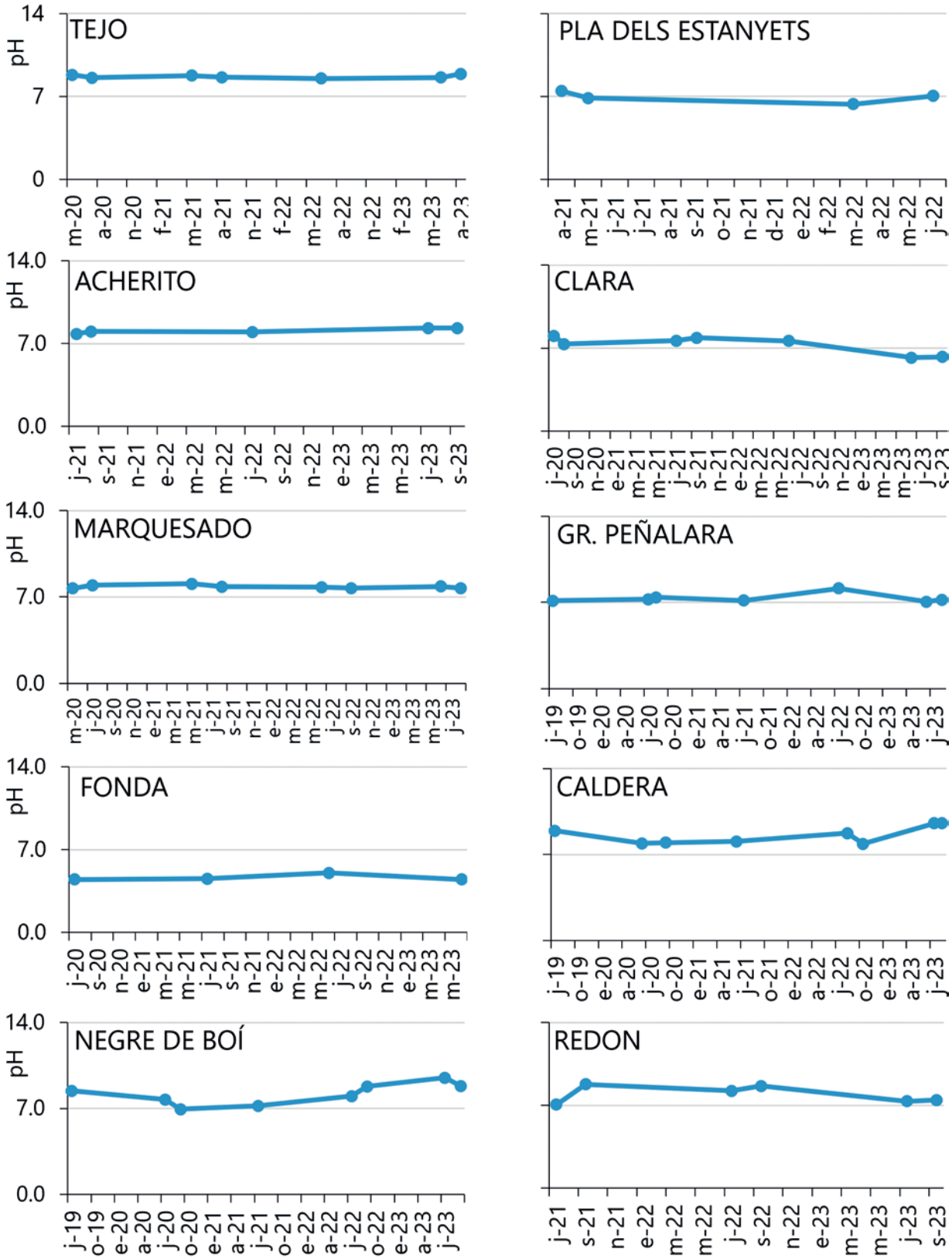
6.1.1. pH

Los resultados de pH obtenidos en los lagos pertenecientes a la red NEC se muestran en la Figura 5. No podemos observar ninguna tendencia de cambio en las medidas observadas, ya que disponemos de una serie limitada de datos (en el mejor de los casos, de 5 años). Sin embargo, estas primeras medidas constituyen el comienzo de una serie temporal que será muy útil para evaluar si hay cambios en el pH de los lagos de la España peninsular a causa del depósito atmosférico acidificante. En los resultados observamos cuatro situaciones distintas:

- Por un lado, encontramos lagunas con pHs más elevados como la laguna del Tejo (pH 8,5-9), el Ibón de Acherito (pH 7,8-8,3) y la Laguna del Marquesado (pH 7,7-8,1). Son lagunas ligeramente alcalinas, con pH muy estables que no sufren prácticamente variaciones en el tiempo.
- Hay también 3 lagunas con pHs casi neutros, también estables, que experimentan pequeños cambios, como Estanyols del Pla dels Estanyets (pH 6,4-7,5), la Laguna de la Clara (pH 6,2-8) y Laguna Grande de Peñalara (pH 7,1-8,1).
- Hay otro tipo de lagunas, con pHs también por encima de 7, pero que presentan mayores fluctuaciones en esta medida, como son el Estany Negre de Boí (pH 6,9-9,5) y la Laguna de la Caldera (pH 7,9-9,6).
- Por último, está la Laguna Fonda, con pH ácido y muy estable entre 4,5 y 5. Es probable que se trate de una laguna distrófica, lo que explicaría los valores tan bajos de pH.

Estos resultados, se encuentran en el rango de valores observados en otros estudios, llevados a cabo en amplias zonas de la península ibérica (Leira and Sabater 2005; Penalta-Rodríguez and López-Rodríguez 2007), así como de las redes de seguimiento de estado ecológico (NABIA).

Figura 5. Valores de pH obtenidos en las lagunas pertenecientes a la red NEC durante el periodo de estudio.

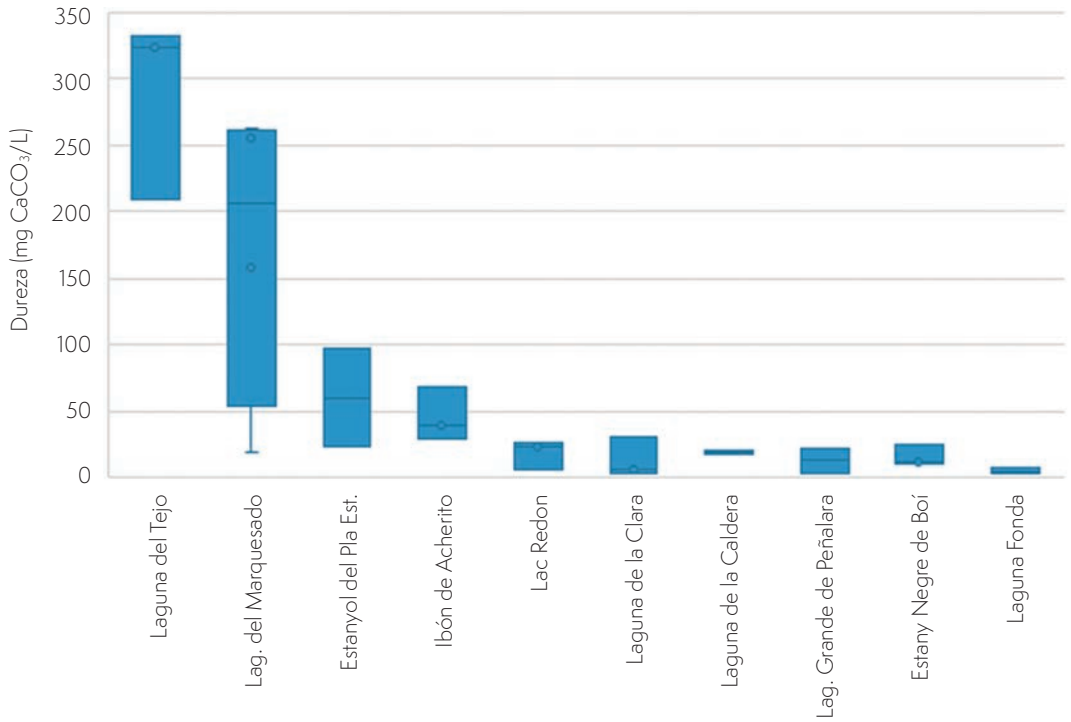


6.1.2. Dureza y capacidad neutralizadora de ácidos (CNA)

La medida de la dureza del agua es relevante, en el contexto del depósito atmosférico, por la relación directa con la capacidad tamponadora, que sirve de barrera fisicoquímica frente a los efectos de cualquier agente acidificante. La capacidad neutralizadora de la acidez (o alcalinidad) del agua, mide la concentración de minerales disueltos, en particular sales de calcio y de magnesio. Se suele expresar como cantidad equivalente de carbonato de calcio (mg $CaCO_3$/l) e indica la resistencia a cambios del pH debido a cambios en la concentración de CO_2, ácidos o bases fuertes o modificaciones de los balances de las reacciones *redox* y, por tanto, se considera un mejor indicador de la resiliencia del sistema que el pH (Talling 2010). Este parámetro se empezó a monitorear a partir del mes de febrero del 2021.

Los resultados obtenidos en el parámetro Dureza se muestran en la Figura 6. Las lagunas del Tejo y del Marquesado se pueden considerar de aguas duras, con un promedio de 288 y 174 mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$, respectivamente. Seguidas de las aguas blandas en el Estanyol del Pla dels Estanyets y el Ibón de Acherito, con un promedio de 60 y 46 mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$. En el resto de lagunas el contenido de carbonato cálcico fue muy bajo con promedios por debajo de los 20 mg $CaCO_3 \cdot L^{-1}$.

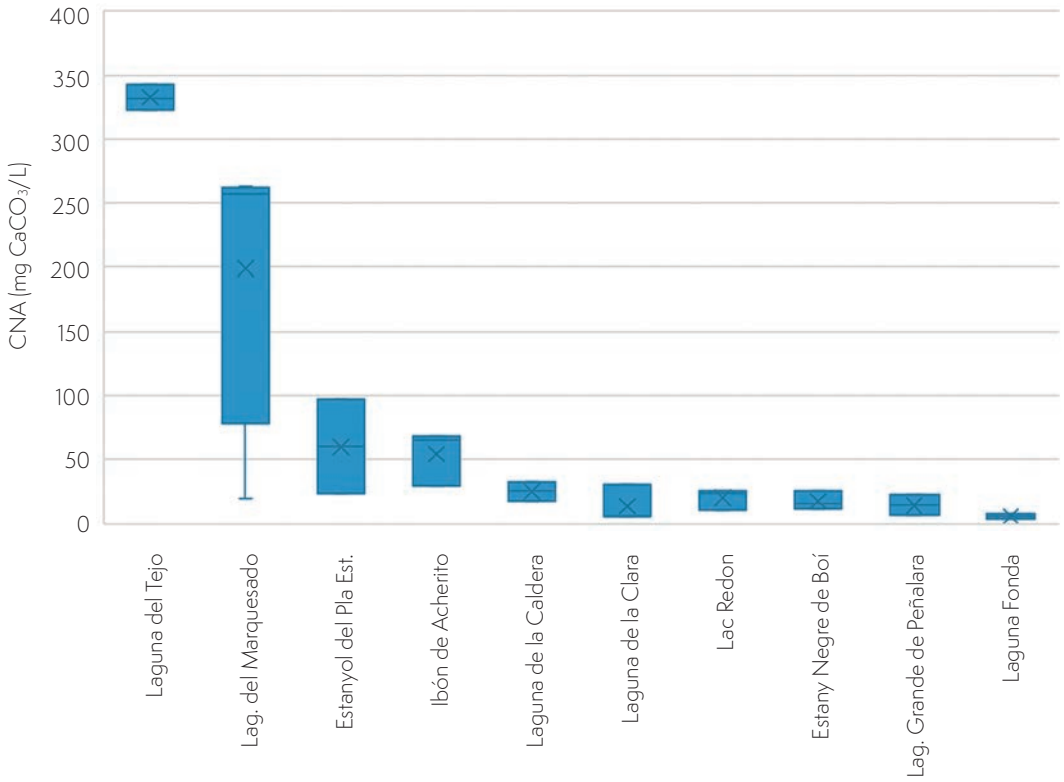
Figura 6. Diagramas de caja y bigotes de la dureza de las aguas de los lagos, lagunas y humedales pertenecientes a la red NEC.



Estas medidas muestran que la capacidad de neutralizar ácidos de lagunas como Tejo y Marquesado es mucho mayor que en las otras lagunas. Debido a sus características litológicas, los lagos de la red más sensibles a la acidificación serán la Laguna Fonda, el Estany Negre de Boí, la Laguna Grande de Peñalara, la Laguna de la Caldera, la Laguna de la Clara y el Lac Redon, por lo que este seguimiento es especialmente relevante en los mismos.

Los resultados obtenidos sobre la capacidad neutralizadora de ácidos de los lagos pertenecientes a la red NEC se muestran en la Figura 7. La distribución es, lógicamente, muy similar a la expresada por la dureza, y podemos concluir que en una tercera parte de la red es improbable que se puedan observar efectos claros de la componente acidificante de la contaminación atmosférica. Sin embargo, el resto de la red tiene una capacidad neutralizadora muy baja y podría sufrir efectos perniciosos debidos a la acidificación. En concreto, la mínima capacidad neutralizadora de ácidos de la Laguna Fonda de Muniellos, acompañada del ya muy bajo pH, podría indicar que ya ha habido un descenso debido a estas causas, aunque también podría deberse a causas naturales. Es una laguna poco estudiada y se requieren más datos para llegar a conclusiones.

Figura 7. Diagramas de caja y bigotes de la capacidad neutralizadora de ácidos de las aguas de los lagos, lagunas y humedales pertenecientes a la red NEC.



6.1.3. Sulfatos

En la tabla 4 se muestran los resultados de la concentración de sulfato del agua (mg de SO42-/L) en los lagos pertenecientes a la red NEC. Se observan tres grupos de lagos:

- En el grupo 1 se agrupan los lagos de alta montaña, donde la mayoría de las medidas están por debajo del nivel de detección (que fue de 2 mg/L en el periodo de 2020-2022 y de 10 mg/L en el año 2023). Las medidas en lagos de alta montaña por encima del nivel de detección fueron igualmente bajas, por debajo de los 13 mg/L, con excepción de la laguna de la Caldera en la que se cree que pudo haber una contaminación de la muestra.

- En el grupo 2 tenemos lagunas situadas en altitudes más bajas, con niveles de sulfatos en todos los casos por encima del nivel de detección, y en general sufren ligeras variaciones de concentración, pero manteniéndose estables sin que se pueda observar una tendencia al aumento de sulfatos en el agua. Son las lagunas del Marquesado y del Tejo, que obtuvieron valores relativamente bajos de sulfatos, con promedios de 7 y 17 mg/L, respectivamente. Con excepción de los datos obtenidos en 2023, extraordinariamente elevados, tomados en la misma semana en la que hubo contaminación en la Caldera de la muestra de la Laguna de la Caldera.

Por último, en el grupo 3 está el Estanyol del Pla dels Estanyets, la única laguna que presentó niveles de sulfatos elevados, con un promedio de 85mg/L, y una evolución relativamente estable entre los 75 y 92 mg/L. Esta localización deberá ser monitorizada con especial atención en futuras campañas y se deben estudiar las razones que explican estos niveles elevados de sulfatos. Afortunadamente, los elevados valores de sulfatos del Estanyol del Pla dels Estanyets no se relacionan con valores de pH anormalmente bajos (ver Figura 5), quizás a causa de la capacidad neutralizadora de la acidez que presenta (ver Figura 6).

Como ya se ha comentado en el apartado anterior, con la limitada serie de datos disponible por ahora, no es posible observar tendencias más allá de lo explicado. Estos datos constituyen el punto de inicio de series temporales largas con las que se podrá evaluar la influencia del depósito atmosférico en ecosistemas lacustres.

Tabla 4. Concentración de sulfato (SO_4^{2-} mg/l) en el agua de los lagos de la red NEC. Por debajo del nivel de detección de 2mg·l^{-1} o 10mg·l^{-1}.

Alta montaña			Menor altitud (1 temporal y 2 permanentes)		
Nombre	**Fecha**	**[SO42-] (mg/L)**	**Nombre**	**Fecha**	**[SO42-] (mg/L)**
Lac Redón	08/09/2021	12,4	Estanyols del Pla dels Estanyets	07/04/2021	85,3
	Resto	< nd *		12/05/2021	92,7
Estany Negre de Boí	02/09/2020	0,9		17/03/2022	75,0
	Resto	< nd *		09/06/2022	86,5
Laguna de la Caldera	01/08/2022	12,9	Laguna del Marquesado	13/05/2020	5,4
	18/10/2022	7,0		23/07/2020	5,9
	15/08/2023	>100		06/05/2021	7,6
	Resto	< nd *		18/08/2021	5,5
Laguna Fonda	08/07/2021	3,8		16/06/2022	6,4
	Resto	< nd *		08/09/2022	6,3
Laguna de la Clara	22/06/2022	2,3		19/06/2023	13,0
	27/06/2023	41,0		16/08/2023	49,2
	Resto	< nd *		12/05/2020	17,0
Lag. Grande Peñalara	Todo	< nd *	Laguna del Tejo (CL Torcas de Cañada del Hoyo)	24/07/2020	11,7
Ibón de Acherito	30/07/2021	2,4		06/05/2021	18,6
	25/08/2021	2,1		18/08/2021	16,9
	21/07/2022	3,5		17/06/2022	16,4
	26/10/2022	2,1		28/09/2022	18,0
	Resto	< nd *		20/06/2023	19,9
				16/08/2023	43,6

6.1.4. Especies sensibles y daños en la biota

Hasta la fecha no se han detectado daños en la biota producida por acidificación. Esto es lo esperable, pues ninguno de nuestros lagos centinelas para el estudio del impacto de la contaminación atmosférica ha sufrido acidificación.

En relación con los taxones sensibles dentro de la red estudiada, existen algunas especies que podrían ver afectada su supervivencia si se produjera acidificación en los lagos en los que habitan. No obstante, algunas de estas especies sensibles habitan lagos donde la capacidad neutralizadora de la acidez es mayor (como las lagunas de Tejo y Marquesado), por lo que, en el caso de producirse depósito de ácido atmosférico, éste tardaría más en condicionar el pH del agua. Por otro lado, también existen taxones que habitan en aguas más ácidas, como la Laguna Fonda, y que presentan rangos de tolerancia a pHs ligeramente ácidos. El aumento de este tipo de taxones en lagos de aguas alcalinas también podría indicar un proceso de acidificación en caso de que éste se produjese.

Las especies de diatomeas planctónicas sensibles a la acidificación a las que se hace referencia en el apartado 2.1 no están presentes en la red de muestreo, pero su ausencia no debe interpretarse como un efecto de un pH reducido en el agua, pudiendo ser muchas otras cuestiones las que la motivan. Si podríamos, no obstante, mencionar la aparición de un taxón acidófilo, *Tabellaria flocculosa* (Roth.) Kutz en la Laguna de la Clara. Un seguimiento, de la importancia relativa de esta especie en la comunidad planctónica de la laguna, podría servir como variable potencialmente útil para el seguimiento de la acidificación. Por supuesto, un aumento de dicha especie puede deberse a muchos más factores, y haría falta un estudio mucho más detallado para poder separar las diversas causas que motivaran un teórico aumento.

En cuanto a los macrófitos acuáticos, la acidez del agua y los factores relacionados (alcalinidad, disponibilidad de carbonatos…) pueden tener una gran influencia en la presencia y desarrollo de las distintas especies. De hecho, un pH de alrededor de 5,5 supone un umbral crítico para las especies sensibles: en estos ambientes con pH tan bajo disminuye la disponibilidad de HCO_3^- y solo pueden sobrevivir las especies que pueden utilizar CO_2 para sobrevivir (Lacoul, Freedman, and Clair 2011). Unos ejemplos de taxones de macrófitos considerados sensibles a la acidificación son los isoétidos *Isoetes lacustris* y *Littorella uniflora*. Algunos estudios apuntan a que su presencia y abundancia en lagos de aguas ligeramente carbonatadas se ve reducida por cambios en dicho balance de carbono inorgánico, siendo sustituidos por otros taxones como *Juncus bulbosus* y/o *Sphagnum* spp. (Roelofs 1983). La especie *Isoetes lacustris* se ha encontrado en el Estany Negre de Boí, donde los valores de pH han oscilado dentro del rango habitual de la especie (~6,0-8,6 (Vöge 2014)). Esta especie puede soportar valores de pH de hasta 5, aunque en estos valores tan bajos parece que no se da germinación ni formación de nuevos brotes (Čtvrtlíková *et al.* 2023). Por otro lado, durante los muestreos en la laguna de la Clara se ha observado cierta tendencia negativa en la cobertura de *Littorella uniflora* desde 2020 (~80%) hasta 2023 (~50%). Sin embargo, hay que ser cauteloso con estos valores, ya que podrían no ser indicativos de una tendencia real (las condiciones de muestreo han sido muy variables entre años). Además, el valor de pH encontrado en la laguna se encuadra dentro de los rangos óptimos descritos para la especie (~6-9.5 (Ronowski *et al.* 2020)). Por su parte, la abundancia de *Juncus bulbosus* y *Sphagnum* spp. en la laguna de la Clara ha sido variable entre años y no muy destacada (~2-8% y 0,6-4%, respectivamente). Ambas especies están bien adaptadas a ambientes muy ácidos -*Juncus bulbosus* se ha llegado a detectar en pH extremos de 2,5 (Lacoul, Freedman, and Clair 2011)-, por lo que un futuro aumento de su cobertura podría ser indicativo de procesos de acidificación.

En cuanto a los invertebrados bentónicos podemos citar como ejemplo de especie sensible a *Acroperus harpae*, presente en la Laguna de la Clara, donde se dan ligeras variaciones sobre un promedio de pH 7. Esta especie habita desde lagos alcalinos hasta aguas ligeramente ácidas (pH > 5.5) (Bledzki and Rybak 2016). Es una de las más abundantes en el litoral de los lagos de los Montes Tatra (entre Polonia y Eslovaquia) y su abundancia disminuyó durante el período de acidificación que tuvo lugar en estos lagos entre los años 1908 y 1990 (Sacherová *et al.* 2006). Además, también se ha comprobado que su distribución está relacionada con el pH y el potasio (Nevalainen *et al.* 2011), que esta especie no tolera los cambios hidrológicos y la eutrofización del agua (López-Blanco, Miracle, and Vicente 2011) y se encuentra en lagos menos productivos (Bos and Cumming 2003). Otro ejemplo de especie sensible es *Acroperus angustatus*, presente en las lagunas del Tejo y del Marquesado, con pH alrededor de los 8,7 y 7,8, respectivamente. Es una especie que podría ser incluso más sensible a la acidificación que la anterior, puesto que su óptimo de pH se sitúa entre los 6.5 y 8 (Bledzki and Rybak 2016). También se la ha citado como una especie característica de ambientes cársticos en los que la alcalinidad debida al calcio puede ser muy elevada (Alonso 1996). Sin embargo, como ya se ha comentado, el gran efecto tamponador de estos ambientes amortiguaría leves depósitos ácidos que se pudieran producir.

En función de las observaciones realizadas durante el seguimiento de la red, se podrá analizar la presencia y abundancia de estos taxones y de otros propios de ambientes alcalinos, que puedan ser potencialmente sensibles a la acidificación.

6.2. Eutrofización

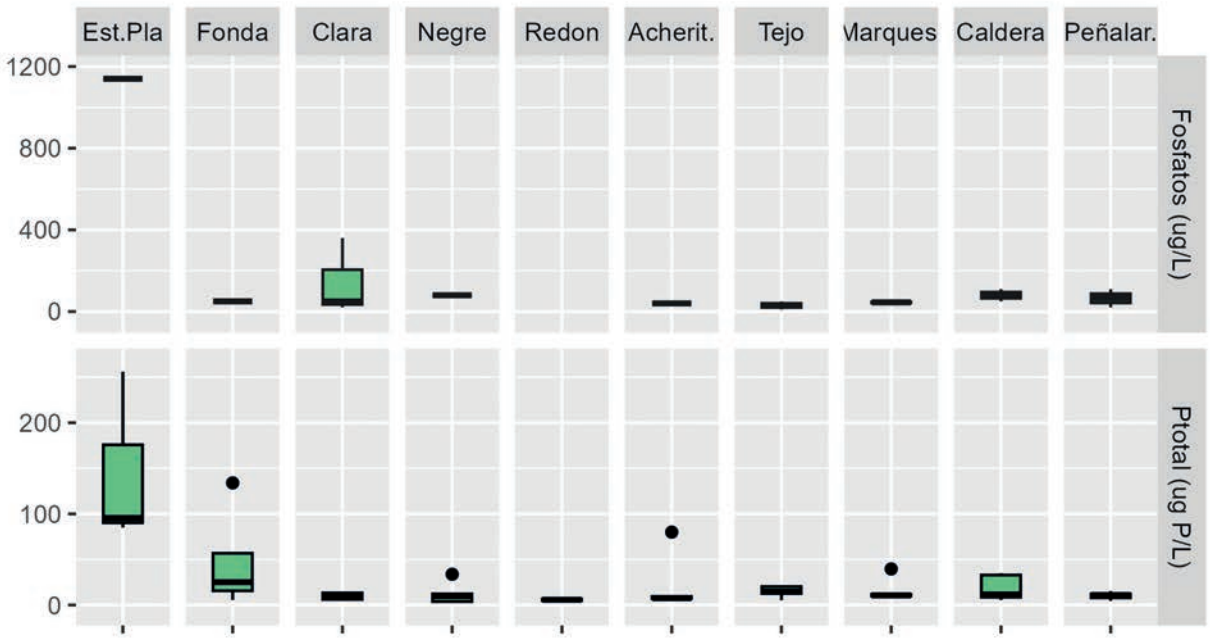
Con objeto de detectar posibles efectos del depósito de gases eutrofizantes y de polvo sahariano en la físico-química del agua, se han medido las formas de nitrógeno (nitrógeno total, nitratos y amonio) y las formas de fósforo (fósforo total y ortofosfato soluble) en los distintos lagos de la red. Los resultados obtenidos pueden consultarse en el anexo 2.

Asimismo, se ha analizado la evolución de la producción primaria y resto de índices biológicos, y varios taxones sensibles a la eutrofización correspondientes a distintos elementos de calidad.

6.2.1. Compuestos del fósforo

Observamos valores atípicamente elevados en los Estanyols del Pla dels Estanyets, que habría que confirmar con más muestreos, por poderse tratar de anomalías, dado el régimen de precipitación torrencial que ha motivado su llenado en los años en los que se ha muestreado.

Figura 8. Resultados de las analíticas de formas de fósforo en los puntos de la red NEC.

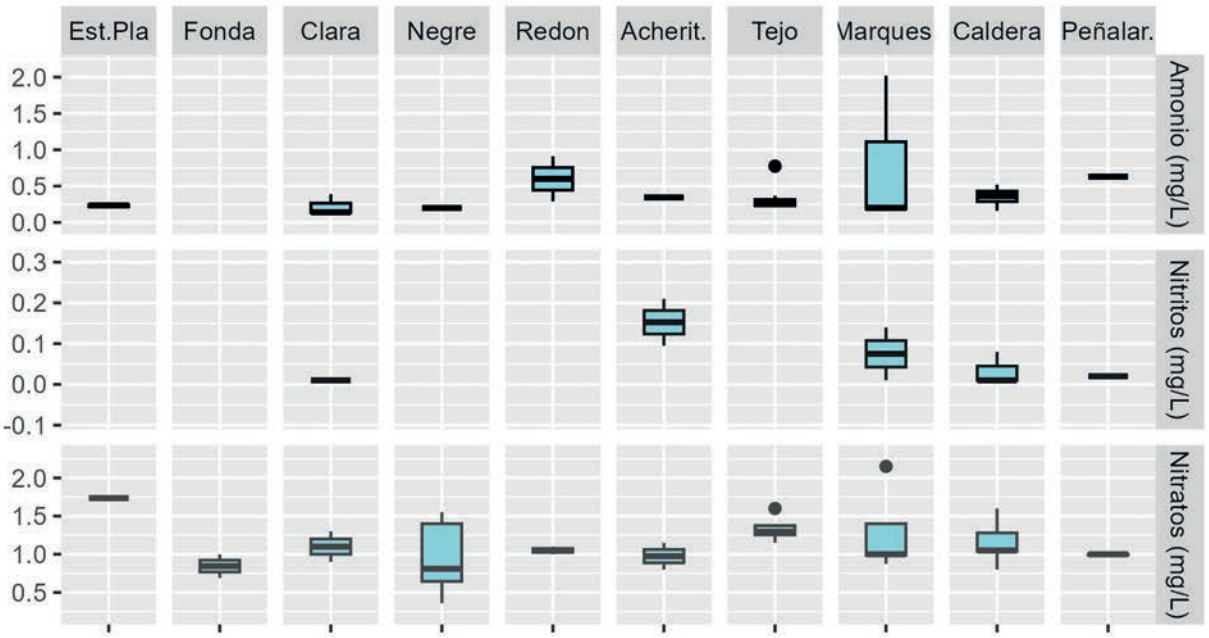


En general, salvo momentos puntuales, los valores en el resto de la red son muy bajos. Es importante realizar análisis más detallados para intentar determinar si los valores atípicos que observamos en el fósforo total en la Laguna Fonda, el Estany Negre, el Ibón de Acherito y la Laguna de marquesado (Figura 8) se corresponden con momentos de lavado atmosférico (es decir, con episodios de precipitación) en los que se hubiera detectado un episodio de intrusión sahariana elevada.

6.2.2. Compuestos del nitrógeno

Los compuestos nitrogenados forman otra importante componente del depósito atmosférico eutrofizante (Kanakidou *et al.* 2016), y dado que en también acidifican los ecosistemas acuáticos (Driscoll *et al.* 2003), tienen, potencialmente, un efecto a múltiples niveles que puede ser complejo interpretar. Encontramos valores generalmente bajos de amonio (Figura 9), en gran parte motivado por la ausencia de muestras hipolimnéticas de verano, además de por no existir importantes reducciones de oxígeno en capas profundas. Es típico encontrar procesos intensos de desnitrificación en capas hipolimnéticas en ausencia de oxígeno durante la época estival (Wetzel 2001). Esto suele ir acompañado de reducciones en la cantidad de nitritos y nitratos, pero vemos como la Laguna de Marquesado tiene valores más elevados en las 3 formas de nitrógeno, lo que lleva a concluir que se trata de una laguna cuya producción primaria está limitada por el fósforo (Figura 8).

Figura 9. Resultados de las analíticas de formas de nitrógeno en los puntos de la red NEC.



Nitritos y nitratos se encuentran, en general, rondando valores razonables, que no parecen síntoma de contaminación. De nuevo, para discernir fuentes y orígenes de dichos compuestos sería necesario llevar a cabo análisis mucho más detallados que permitieran separar fracciones atmosféricas de entrada de otras.

6.2.3. Índices biológicos sensibles a la eutrofización

A continuación, se mostrarán los resultados de las métricas e índices sensibles a la eutrofización de la red de estudio de los impactos del depósito atmosférico en lagos durante el periodo 2020-2023, se ha añadido también el año 2019 pues se contaba con datos de tres de las lagunas. Los índices son: biovolumen fitoplanctónico (media anual a partir de dos muestras, tal como indica el protocolo); concentración de clorofila-a (media anual a partir de dos muestras, tal como indica el protocolo); índice de estado ecológico de invertebrados bentónicos en lagos (IBCAEL) y cobertura de especies de macrófitos indicadoras de condiciones eutróficas.

Como se puede observar en la Tabla 5, no se han dado grandes variaciones en cuanto a las métricas sensibles a la eutrofización analizadas, aunque como ya hemos comentado, la serie histórica es muy limitada todavía. En general podemos decir que, por ahora, todos los puntos centinelas presentan un buen estado ecológico, con baja producción fitoplanctónica, poca abundancia de macrófitos indicadores de condiciones eutróficas y comunidades de invertebrados propias de lugares sin presiones.

En cuanto al fitoplancton, todo lo que extraemos de las métricas de evaluación de estado y el estado que clasifican es ajeno al fenómeno de la contaminación atmosférica, salvo, quizás, en el caso del Estany Negre (Tabla 5). Los muestreos de 2023 en dicha laguna se llevaron a cabo una semana después de

unas lluvias torrenciales muy importantes, que descargaron gran cantidad de agua, provocando crecidas importantes en los dos afluentes, con importante lavado y arrastre de materiales. Así se encontró una situación muy anómala en dichos muestreos. Sería fundamental estudiar otro tipo de episodios de esta índole y compararlos con el estado de la calidad del aire en ese momento, con la presencia de cantidades de polvo atmosférico significativas en circulación en el momento de la descarga y lavado atmosférico, para poder distinguir si la intensificación en la producción primaria se debe a este tipo de aportes o a los arrastres de escorrentía, o al menos, en qué medida contribuye cada uno.

Por lo demás, en general, vemos que el estado ecológico atiende principalmente al estado trófico de la masa estudiada, observándose con mayor frecuencia evaluaciones de estado inferiores en aquellas masas de naturaleza más mesotrófica, como la Laguna de la Clara o la Laguna grande de Peñalara. Esto es normal, ya que se trata de una selección de masas con mínimas presiones que debería, en general, encontrarse en el rango menos productivo del espectro trófico. Vemos también mucha variación en cuanto a la evaluación en la Laguna de la Caldera, debida a la fuerte dependencia de los parámetros de fitoplancton del nivel de inundación. Dicho nivel ha variado mucho en los distintos años de muestreo, y lejos de ser un deterioro por eutrofización lo detectado, se trata de oscilaciones hidrológicas, por lo que dichas métricas son poco adecuadas en este tipo.

En cuanto a los macrófitos, la métrica indicadora de eutrofia no es aplicable en la mitad de los lagos de la red. En general, estos lagos presentan un sustrato rocoso en más de un 80% de las zonas someras, lo que limita el desarrollo de los macrófitos de manera natural, independientemente del estado ecológico. En ellos encontramos taxones considerados indicadores de condiciones eutróficas (principalmente los géneros *Spirogyra* y *Oedogonium*), aunque con muy poca abundancia. En el resto de lagos, estos dos taxones también pueden encontrarse de manera muy residual, por lo que los valores de la métrica corresponden en general a un estado Muy Bueno. Destacan, sin embargo, los valores obtenidos en la Laguna de Marquesado. Se trata de la laguna de la red con más macrófitos indicadores de eutrofia (*Spirogyra*, *Oedogonium*, *Mougeotia* y *Lemna minor*) e incluye, además, la especie característica *Potamogeton pectinatus*. De acuerdo con lo considerado en el protocolo OFALAM-2013, esta especie puede verse favorecida por condiciones eutróficas (experimentando un gran desarrollo cuando el grado de eutrofia aumenta), por lo que su cobertura se incluye en el cálculo de la métrica cuando es la especie dominante. Dependiendo del año, esta especie ha dominado en algún transecto (en 2021 y 2023), contribuyendo en el cálculo del índice y resultando en valores cercanos al 10%. La laguna de Marquesado es muy peculiar dentro de la red NEC, ya que presenta una gran producción vegetal, con valores de cobertura de hidrófitos alrededor del 90% y una gran riqueza de especies. Esto, precisamente, corresponde con un Muy Buen estado ecológico para el tipo al que pertenece (L-T12: cárstico, calcáreo, permanente, cierre travertínico), caracterizado por esa abundancia de macrófitos.

En cuanto a invertebrados, ningún lago, en ningún año, obtuvo un índice IBCAEL por debajo del muy buen estado ecológico. En general, la elevada riqueza y diversidad observadas nos muestran unos ecosistemas bien desarrollados, con gran variedad de microambientes y buena calidad del agua. Los valores de estado ecológico obtenidos a partir del índice IBCAEL son elevados, superando incluso el estado de referencia en muchos de ellos.

Tabla 5. Resultados de los índices y métricas biológicas sensibles a la eutrofización para los lagos pertenecientes a la red NEC en el periodo 2019-2023. BioVol=media del biovolumen fitoplanctónico anual; Chla=media de la concentración de clorofila-a anual; IBCAEL=índice de estado ecológico de invertebrados bentónicos; Macróf-Eutr=cobertura de macrófitos indicadores de eutrofia..

Tipo	Nombre laguna	Elemento biológico	2019	2020	2021	2022	2023
***	Laguna Fonda	BioVol*		2,5	15,8	9,6	1,2
		Chla		4,2	5,7	10,5	3,9
		IBCAEL			5,4	5,8	5,3
		Macróf-Eutr			na	na	na
L-T01	Estany Negre de Boí	BioVol	1,1	0,3	0,1	0,3	4,7
		Chla	3,4	1,0	1,7	1,1	13,4
		IBCAEL	10,8	14,6	12,3	12,5	10,3
		Macróf-Eutr		0,1		2,0	0,0
L-T01	Lac Redon	BioVol			0,4	0,2	0,2
		Chla			0,4	1,9	1,9
		IBCAEL			9,5	10,7	8,7
		Macróf-Eutr			na	na	na
L-T02	Laguna de la Clara	BioVol		1,0	2,8	0,7	0,3
		Chla		1,5	1,8	1,8	2,3
		IBCAEL		14,3	12,9	12,8	12,2
		Macróf-Eutr		0,00	0,00	0,00	0,00
L-T02	Ibón de Acherito	BioVol			1,4	0,4	0,2
		Chla			1,1	1,5	1,1
		IBCAEL			10,6	12,4	10,9
		Macróf-Eutr			na	na	na
L-T03	Laguna Grande de Peñalara	BioVol	1,4	3,5	1,2	0,2	0,4
		Chla	1,8	1,7	0,9	1,4	3,3
		IBCAEL	11,4	13,0	13,0	12,0	13,2
		Macróf-Eutr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
L-T09	Laguna de la Caldera	BioVol	0,09	0,29	0,05	0,14	0,05
		Chla	0,3	0,5	0,4	2,7	0,3
		IBCAEL	10,0	10,6		10,6	10,8
		Macróf-Eutr				na	na
L-T10	Laguna del Tejo	BioVol		0,5	0,6	0,4	1,0
		Chla		1,8	1,0	1,0	1,3
		IBCAEL		12,4	11,2	11,2	10,7
		Macróf-Eutr		na	na	na	na
L-T12	Laguna del Marquesado	BioVol		1,1	1,1	0,4	1,4
		Chla		0,7	1,9	1,8	4,1
		IBCAEL		10,8	12,6	9,6	11,2
		Macróf-Eutr		4,5	8,84	0,22	10,3
L-T19	Estanyol del Pla dels Estanyets	BioVol*			0,7	0,7	
		Chla			4,9	2,5	
		IBCAEL			13,8	10,3	
		Macróf-Eutr			0,00	0,00	

na: el índice no aplica (no puede calcularse).

* El biovolumen total de fitoplancton no contiene valores de referencia ni fronteras entre clases en el RD 817/2015.

** El índice ha sido calculado a partir de una sola medida.

*** No se ajusta a ningún tipo de lago DMA, pero se ha incluido dentro del tipo 2 IBCAEL (media montaña) para poder asignarle estado ecológico.

6.2.4. Taxones sensibles a eutrofización

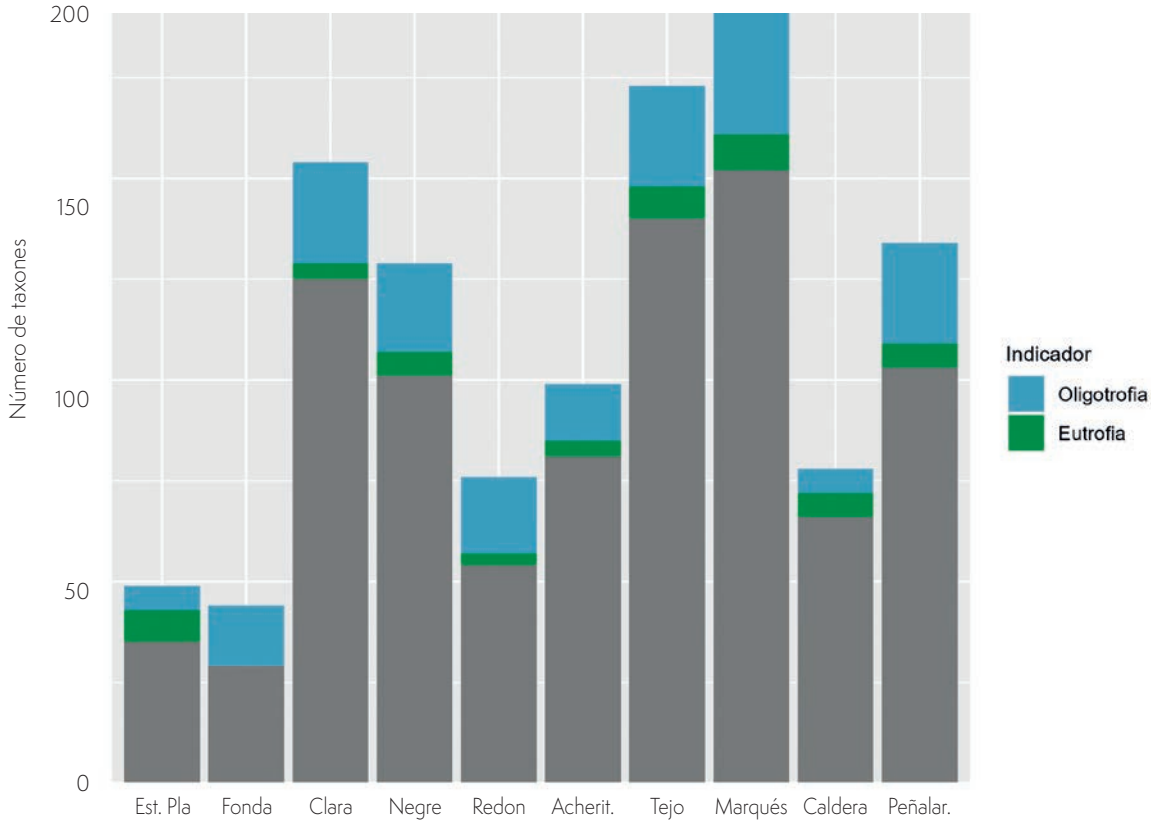
A continuación, se van a comentar algunos resultados biológicos, en relación con la presencia y abundancia de determinados taxones que pueden ser relevantes para la evaluación de los efectos de la eutrofización en los lagos de la red NEC.

Fitoplancton

No hay que perder de vista que el espectro trófico no deja de ser un resultado probabilístico que varía de manera multidimensional. La presión selectiva impuesta por ratios alterados de recursos como los nutrientes no sirve, por sí sola, para explicar segregaciones en la comunidad de plancton. Es más bien el conjunto de fenómenos asociados a una mayor productividad (nutrientes, luz, CO_2, etc.) lo que acaba promoviendo una mejor adaptación de determinados taxones al medio (Reynolds 1998).

Dicho esto, sí podemos observar que existen algunos grupos, como las crisofíceas, que tienden a ser más raras o al menos infrecuentes en ecosistemas más saturados en nutrientes. También en el caso de las cianobacterias vemos un gradiente claro entre las especies más típicas de ambientes oligotróficos como las *Merismopedia* a aquellas que proliferan de forma más competitiva en ambientes enriquecidos, como *Limnothrix* o *Pseudanabaena*. Las diatomeas centrales suelen mostrar un patrón de desplazamiento del género *Cyclotella* por el género *Stephanodiscus*. Por último, está bien destacar la presencia de euglenas con mucha mayor probabilidad en aguas hipertróficas, muchas veces con contaminación orgánica.

Figura 10. Diagrama de barras con los recuentos de especies indicadoras de hipertrofia-eutrofia, oligotrofia y no indicadoras según Figura 10 (Reynolds 1998).



Un posible indicador de eutrofización pasaría por controlar año a año la proporción entre los géneros más típicos en comunidades fitoplanctónicas de ambientes muy productivos y aquellas que suelen aparecer en ambientes más empobrecidos en nutrientes. Como se puede observar en la Figura 11, en la mayoría de sistemas estudiados dentro de la red NEC aparecen especies de ambos conjuntos, pero por norma general dominan las representantes de la oligotrofia. Cambios en este patrón podrían estar indicando una transición a un sistema más productivo. Otra cuestión muy diferente es determinar si ese cambio se debe a factores como el depósito atmosférico o a otro de los muchos factores que potencialmente pueden eutrofizar un sistema, lo que requeriría de un planteamiento mucho más intensivo de la recogida de datos y de las campañas de muestreo y análisis, de tal manera que se pudiera atribuir cuanta de la carga de nutrientes proviene del contenedor atmosférico.

Otros elementos de flora acuática (macrófitos)

El protocolo para el muestreo y análisis de los macrófitos en lagos (OFALAM-2013) incluye un listado de taxones indicadores de condiciones eutróficas, asociados inequívocamente a elevados niveles de eutrofización (especialmente a elevadas concentraciones de fósforo disuelto). En este listado se incluyen varios géneros de algas filamentosas, así como algunas especies de plantas vasculares hidrófitas (muchas de ellas también especies exóticas). Además, se incluyen 3 especies características cuyo crecimiento se ve beneficiado por la eutrofización, de manera que experimentan un gran desarrollo cuando las aguas incrementan notablemente su grado de eutrofia, llegando a desplazar al resto de los hidrófitos. La presencia de estos taxones en la red de NEC se recoge en la Tabla 6.

Tabla 6. Taxones de hidrófitos considerados para el cálculo de la métrica de cobertura de especies indicadores de condiciones eutróficas (de acuerdo con el protocolo OFALAM-2013) y su presencia en los lagos pertenecientes a la red NEC. Donde 1= Laguna Fonda, 2 = Estany Negre de Boí, 3=Lac Redon, 4= Laguna de la Clara, 5= Laguna Grande de Peñalara, 6= Ibón de Acherito, 7= Laguna de la Caldera, 8= Laguna del Tejo (CL Torcas de Cañada del Hoyo), 9= Laguna del Marquesado, 10= Estanyols del Pla dels Estanyets.

			Nº Lagos en los que se ha encontrado									
Taxones indicadores de eutrofia	Algas filamentosas	*Cladophora*										
		Klebsormidium										
		Mougeotia	8	9								
		Oedogonium	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		Spirogyra	2	3	4	5	7	8	9			
		Gloeotila										
		Rhizoclonium	1									
		Monostroma bullosum										
	Plantas vasculares	*Azolla filiculoides*										
		Eichhornia crassipes										
		Lemna gibba										
		Lemna minor	9									
		Ludwigia grandiflora										
		Myriophyllum aquaticum										
		Salvinia natans										
		Spirodela polyrrhiza										
		Wolffia arrhiza										
Especies cuyo crecimiento se ve beneficiado por eutrofización	Plantas vasculares	*Ceratophyllum demersum*										
		Polygonum amphibium										
		Potamogeton pectinatus	8	9								

Además de estos taxones, dentro de las principales especies de hidrófitos detectadas en los lagos de la red NEC (Tabla 7), se encuentran algunas con una amplia tolerancia a la eutrofización:

- *Myriophyllum spicatum*. Es la especie del género presente en España que mejor tolera la eutrofización (Cirujano *et al.* 2014) y, de hecho, su desarrollo en aguas eutróficas mediterráneas puede ser equivalente o mayor que el de *Potamogeton pectinatus* o *Ceratophyllum demersum* (Rodrigo and Carabal 2020). De acuerdo con el valor indicador Ellenberg, esta especie presenta un valor de 6.0 en relación con el rango óptimo de nutrientes para su crecimiento (Tichý *et al.* 2023). Este valor indicador es una herramienta usada ampliamente para conocer las condiciones ambientales en las que crecen las especies. Así, *M. spicatum* presenta valores similares a los obtenidos por algunas de las especies de plantas vasculares consideradas como indicadoras de eutrofia y recogidas en la Tabla 6, con valores entre 6.3 (para *Wolffia arrhiza*) y 7.8 (para *Azolla filiculoides*).

- *Ranunculus*. El subgénero *Batrachium* (el que incluye las especies acuáticas) es complejo a nivel taxonómico, ya que está compuesto por numerosas especies, subespecies y variedades con un valor taxonómico cuestionable (Cirujano *et al.* 2014). Algunas de sus variaciones morfológicas parecen estar ligadas a las características ecológicas de los ambientes en los que viven, incluyendo la concentración de nutrientes. Algunos miembros del subgénero toleran cierto grado de eutrofización, como *R. peltatus* o *R. trichophyllus*. Esta última especie se considera una de las primeras plantas en instalarse tras un episodio agudo de contaminación, aunque una de sus subespecies se considera propia de humedales de alta montaña en buen estado.

Por otro lado, en los lagos de la red NEC encontramos especies sensibles a la eutrofización, cuyo crecimiento y presencia podría verse afectada en caso de que se diera un aumento de nutrientes:

- *Isoetes lacustris*: Esta especie presenta un valor indicador de Ellenberg de 1.2 en relación con el rango óptimo de nutrientes para su crecimiento (Tichý *et al.* 2023), lo que indica que es una especie que habita únicamente en lagos oligotróficos, como se ha descrito ampliamente (Cirujano *et al.* 2014). Además, hay estudios experimentales que muestran que, tanto la atenuación de la luz como el enriquecimiento en materia orgánica ocasionados por los procesos de eutrofización, contribuyen en la reducción y mortalidad de esta especie (Chappuis *et al.* 2015).

- *Sparganium natans*: La única población conocida en toda España se encuentra en la Laguna de Marquesado. Esta especie también es característica de aguas oligótrofas y presenta un valor indicador de Ellenberg de 3 en relación con el rango óptimo de nutrientes para su crecimiento (Tichý *et al.* 2023). Esto indica que podría ser vulnerable a un enriquecimiento en nutrientes de las aguas en las que habita. Durante los muestreos realizados en este proyecto se ha observado cierta tendencia negativa en la cobertura de la especie desde 2020 (~60%) hasta 2023 (~30%). Sin embargo, se trata de una laguna con una gran cobertura vegetal subacuática y los factores de esta aparente disminución pueden ser muy variados.

- La hepática *Scapania undulata* y los musgos *Rhynchostegium riparioides*, *Fontinalis antipyretica* y varios representantes del género *Sphagnum*: Estos taxones se han descrito como sensibles a un aumento en las concentraciones de fósforo (Ecke 2018). Su seguimiento debe realizarse con cautela, ya que su pequeño tamaño y la presencia residual en algunos lagos de la red puede dificultar su detección, especialmente si no se realiza una búsqueda activa en determinadas zonas rocosas que quedan fuera de las zonas muestreables definidas por el protocolo OFALAM-2013.

Tabla 7. Principales taxones de hidrófitos (plantas vasculares y briófitos) encontrados en los lagos pertenecientes a la red NEC. Donde 1= Laguna Fonda, 2 = Estany Negre de Boí, 3=Lac Redon, 4= Laguna de la Clara, 5= Laguna Grande de Peñalara, 6= Ibón de Acherito, 7= Laguna de la Caldera, 8= Laguna del Tejo (CL Torcas de Cañada del Hoyo), 9= Laguna del Marquesado, 10= Estanyols del Pla dels Estanyets.Se indican las especies con una tolerancia alta (señaladas en negrita) o una gran sensibilidad a la eutrofización (subrayadas).

	Especie	Lagos en los que se ha encontrado				
Plantas vasculares	*Antinoria agrostidea*	4				
	Apium nodiflorum	9				
	Callitriche brutia	10				
	Chara hispida var. major	9				
	Carum verticillatum	4				
	Groenlandia densa	9				
	Hippuris vulgaris	9				
	Isoetes lacustris	2				
	Juncus bulbosus	4				
	Littorella uniflora	4				
	Myriophyllum alterniflorum	2				
	Myriophyllum spicatum	**8**				
	Nitella	2	6			
	Potamogeton alpinus	2	6			
	Potamogeton berchtoldii	2	9			
	Potamogeton coloratus	9				
	Potamogeton filiformis	6				
	Potamogeton natans	9				
	Ranunculus	**2**	**4**	**9**		
	Ranunculus peltatus	**10**				
	Ranunculus penicillatus	10				
	Ranunculus trichophyllus	**2**				
	Sparganium emersum	9				
	Sparganium erectum	9				
	Sparganium natans	9				
	Utricularia australis	9				

	Especie	Lagos en los que se ha encontrado				
Briófitos	Blindia acuta	3				
	Brachythecium rivulare	3	9			
	Bryum/ Bryum pseudotriquetrum	2	3	4	5	6
	Dicranella palustris	2				
	Didymodon/ Didymodon ferrugineus	3	5			
	Drepanocladus aduncus	5	6	7	9	
	Fissidens osmundoides	3	6			
	Fontinalis antipyretica	4	5	6		
	Fontinalis hypnoides var. duriaei	6				
	Fontinalis squamosa	2	5			
	Gymnostomum calcareum	8				
	Hamatocaulis vernicosus	2				
	Hygroamblystegium tenax	6				
	Hygrohypnum duriusculum	3				
	Leptodictyum riparium	2				
	Marsupella emarginata	1	3	4		
	Nardia/Nardia scalaris	1	2			
	Philonotis	2	5			
	Philonotis seriata	3	6			
	Rhynchostegium riparioides	5	9			
	Scapania undulata	1	2	3		
	Sphagnum	1	4	5		
	Warnstorfia exannulata	4				

Los boletines de resultados anuales con los listados florísticos completos de cada lago estudiado en la red, donde están especificadas también sus coberturas (en aquellos lagos en los que se han podido medir), se incluyen en el Anexo 2.

Invertebrados bentónicos

Dentro de las especies encontradas en los lagos de la red NEC, en los grupos de branquiópodos (Tabla 8), copépodos (Tabla 9) y ostrácodos (Tabla 10), las únicas especies que se han citado habitualmente relacionadas con la eutrofización son:

- *Bosmina longirostris*: un pequeño cladócero ampliamente distribuido, está considerada habitante característico del plancton de lagos y embalses eutróficos (Alonso 1996), aunque también puede aparecer en gran diversidad de otros hábitats, con una distribución ampliamente cosmopolita (Bledzki and Rybak 2016). En el índice IBCAEL (MAGRAMA 2013) sólo se la considera una especie sensible de los lagos tipo 4, donde tiene un valor 5 de sensibilidad para la valoración del estado ecológico.

- *Chydorus sphaericus*, uno de los cladóceros más extendidos, presente en gran diversidad de hábitats, prácticamente sólo falta en ambientes salados, y puede desarrollarse también cómodamente cuando aumenta la eutrofia (Alonso 1996; Bledzki and Rybak 2016). En el índice IBCAEL (MAGRAMA 2013) se la considera una especie sensible de los lagos tipo 1, 2, 4 y 7 donde tiene valores de sensibilidad, para la valoración del estado ecológico, muy variados, desde 2 hasta 8.

- *Diaphanosoma brachyurum*, especie termófila ampliamente distribuida en Europa, unos autores la citan en el litoral y superficie pelágica de aguas meso-eutróficas (Bledzki and Rybak 2016), y otros autores la consideran más con preferencia por aguas limpias y con vegetación sumergida (Alonso 1996). No está considerada en el índice IBCAEL.

- *Acanthocyclops americanus*, copépodo depredador encontrado en ocasiones en lagos eutróficos (Bledzki and Rybak 2016). Es una especie invasora que ha invadido Eurasia rápida y eficazmente desde el continente americano, donde a menudo dominaba masas de agua eutróficas (Alekseev *et al.* 2021). No está considerada en el índice IBCAEL.

- *Diacyclops bicuspidatus odessanu*s, es un copépodo con preferencia por aguas temporales eutrófica, ricas en materia orgánica (Bledzki and Rybak 2016; Sahuquillo and Miracle 2013), cosmopolita y ampliamente extendido (Dussart 1967). En el índice IBCAEL (MAGRAMA 2013) se la considera una especie sensible de los lagos tipo 7 y 8 donde tiene valores de sensibilidad, para la valoración del estado ecológico, elevados (8 y 9 puntos, respectivamente).

Los boletines de resultados con los listados faunísticos de cada lago estudiado en la red, donde están especificadas también las abundancias relativas de los taxones y el cálculo de los índices IBCAEL, ABCO y RIC, se incluyen en el Anexo 2

De manera adicional, en el informe de condiciones de referencia (2023) se ha analizado la relación de las especies encontradas con indicadores de eutrofización.

Tabla 8. Especies de branquiópodos encontradas en los lagos pertenecientes a la red NEC. Donde 1 = Lac Redon, 2 = Estany Negre de Boí, 3 = Estanyols del Pla dels Estanyets, 4 = Laguna del Marquesado, 5 = Laguna del Tejo (CL Torcas de Cañada del Hoyo), 6 = Laguna de la Caldera, 7 = Laguna Fonda, 8 = Laguna de la Clara, 9 = Ibón de Acherito y 10 = Laguna Grande de Peñalara.

	Especie	Lagos en los que se ha encontrado								
Branchiopoda	*Acroperus angustatus*	3	5	4						
	Acroperus harpae	8								
	Alona affinis	1	2	4	5	8	9	10		
	Alona anastasia	3								
	Alona costata	4	8							
	Alona elegans	6								
	Alona guttata	2	4	7	9	10				
	Alona intermedia	2	10							
	Alona quadrangularis	2	6	9	10					
	Alona rustica	8	9							
	Alonella excisa	2	3	4	8					
	Alonella exigua	5								
	Alonella nana	7	8							
	Bosmina longirostris	**8**								
	Ceriodaphnia dubia	3	4	8						
	Ceriodaphnia laticaudata	3								
	Ceriodaphnia pulchella	3	4							
	Ceriodaphnia quadrangula	10								
	Ceriodaphnia reticulata	10								
	Chydorus sphaericus	**1**	**2**	**3**	**4**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
	Coronatella rectangula	9								
	Daphnia curvirostris	3								
	Daphnia longispina	1	2	4	5	7	9			
	Daphnia pulicaria	1	6	10						
	Diaphanosoma brachyurum	**5**	**8**							
	Drepanothrix dentata	7								
	Dunhevedia crassa	3	3							
	Eurycercus lamellatus	1	2	8						
	Graptoleberis testudinaria	2	4	5	8					
	Ilyocryptus cuneatus	7								
	Ilyocryptus sordidus	2	7							
	Lathonura rectirostris	3	4							
	Paralona pigra	8	10							
	Pleuroxus truncatus	3	4	5						
	Simocephalus exspinosus	10								
	Simocephalus vetulus	3	5	4						
	Monospilus dispar	8								
	Rhynchotalona falcata	8								

Tabla 9. Especies de copépodos encontradas en los lagos pertenecientes a la red NEC. Donde 1 = Lac Redon, 2 = Estany Negre de Boí, 3 = Estanyols del Pla dels Estanyets, 4 = Laguna del Marquesado, 5 = Laguna del Tejo (CL Torcas de Cañada del Hoyo), 6 = Laguna de la Caldera, 7 = Laguna Fonda, 8 = Laguna de la Clara, 9 = Ibón de Acherito y 10 = Laguna Grande de Peñalara.

	Especie	Lagos en los que se ha encontrado								
Copepoda	*Acanthocyclops americanus*	7								
	Acanthocyclops vernalis	6								
	Attheyella crassa	2	9							
	Bryocamptus minutus	2	9							
	Bryocamptus pygmaeus	7								
	Bryocamptus zschokkei	1	2	7	8	9	10			
	Canthocamptus staphylinus	1	2	10						
	Cyclops sp.	2	3	4	8					
	Diacyclops bicuspidatus	3								
	Diaptomus castaneti	1	8							
	Diaptomus cyaneus	1	3	6						
	Eucyclops denticulatus	8								
	Eucyclops macruroides	4	5							
	Eucyclops serrulatus	1	2	3	4	5	7	8	9	10
	Eudiaptomus vulgaris	2	2	9						
	Macrocyclops albidus	4	5	8	10					
	Macrocyclops fuscus	3	4	8						
	Megacyclops viridis	3								
	Microcyclops rubellus	5								
	Mixodiaptomus laciniatus	6								
	Paracyclops affinis	10								
	Tropocyclops prasinus	3	4	5	7	8	10			

Tabla 10. Especies de ostrácodos encontradas en los lagos pertenecientes a la red NEC. Donde 1 = Lac Redon, 2 = Estany Negre de Boí, 3 = Estanyols del Pla dels Estanyets, 4 = Laguna del Marquesado, 5 = Laguna del Tejo (CL Torcas de Cañada del Hoyo), 6 = Laguna de la Caldera, 7 = Laguna Fonda, 8 = Laguna de la Clara, 9 = Ibón de Acherito y 10 = Laguna Grande de Peñalara.

	Especie	Lagos en los que se ha encontrado			
Ostracoda	*Candona candida*	2			
	Cyclocypris ovum	2	4	5	9
	Cypria ophtalmica	2	4	9	
	Cypridopsis vidua	4	7		
	Cypris bispinosa	3			
	Eucypris virens	3			
	Herpetocypris chevreuxi	3			
	Ilyocypris gibba	7			
	Potamocypris fulva	2			
	Potamocypris zschokkei	2			
	Pseudocandona marchica	3	4		
	Sarscypridopsis aculeata	3			

En las tablas anteriores no se han incluido los taxones de microcrustáceos determinados taxonómicamente a nivel de género, pues podrían variar en su ecología.

6.3. Otras sustancias

6.3.1. Compuestos orgánicos persistentes

En las primeras campañas de muestreo, entre los años 2020 y 2021, se llevaron a cabo análisis de COPs en agua en todos los puntos de la red. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 11 y muestran que en ningún caso se detectó ninguno de los compuestos monitorizados. Los valores que se presentan corresponden a los límites de detección de las técnicas utilizadas. Estos límites pueden variar de un punto a otro porque dependen, entre otros factores, de la cantidad de muestra que se usó en el análisis. A la vista de los resultados obtenidos, no se consideró necesario hacer el seguimiento de estos compuestos en los años siguientes del proyecto.

Es preciso comentar que, en general, la concentración de COPs en aguas naturales es tan baja que muy frecuentemente los límites de detección de las técnicas analíticas son demasiado altos para detectar su presencia y se necesitan metodologías y equipos específicos (Belenguer *et al.* 2014; Fonseca *et al.* 2019). Además, muchos COPs se caracterizan por tener baja solubilidad en agua y alta solubilidad en lípidos y por ello se presentan asociados a partículas en suspensión en la columna de agua (Lorenzo, Campo, and Picó 2018). Existen técnicas de muestreo no convencionales que se aplican para tratar de concentrar previamente los COPs en las muestras antes de ser analizadas. Estas técnicas, junto con mejoras tecnológicas para disminuir los límites de detección, están hoy en día en proceso de estudio (Allan *et al.* 2010; Vrana *et al.* 2005).

Tabla 11. Resultados del análisis de presencia de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) en muestras de agua en puntos de la red de lagos, lagunas y humedales. El símbolo "<" indica: concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica utilizada (valor adyacente).

Punto	PAH (µg/L)								Semivolatiles (µg/l)	
	naftaleno	acenafileno	acenafteno	fenantreno	antraceno	benzo-(a)-antraceno	criseno	dibenzo-(a,h)-antraceno	o,p'-DDT	p,p'-DDT
Estanyols del Pla Est.	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,005
Estany Negre de Boi	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,005
Lac Redon	<0,23	<0,45	<0,23	<0,045	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,005
Ibón de Acherito	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,005
Laguna de la Clara	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,005
Laguna de la Caldera	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,005
Laguna del Tejo	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,005
Laguna de Marquesado	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,005
Laguna Gr. De Peñalara	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,005
Laguna Fonda	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,029	<0,022	<0,059	<0,01	<0,005

6.4. Especies exóticas

En general, apenas se han detectado especies exóticas en la red NEC. El listado completo se incluye en la Tabla 12. En este listado se excluyen los peces introducidos ya que, pese a haberse observado en varios representantes de la red, no se han muestreado ni identificado de manera metódica. Por ejemplo, en la Laguna del Tejo se han visto ejemplares de varias especies, como el black bass (*Micropterus salmoides*) y *Gambusia* spp.

Tabla 12. Especies exóticas encontradas dentro de la red NEC.

Grupo	Especie exótica	Lugar y fecha
Invertebrados	*Pacifastacus leniusculus*	Marquesado (información técnico de medio ambiente)
	Acanthocyclops americanus	Laguna Fonda (2023)

Fitoplancton

No se considera que haya especies exóticas invasoras de fitoplancton, ya que toda especie tiene suficiente capacidad de dispersión para ocupar cualquier ambiente, de manera que solo las características específicas del medio pueden impedir la aparición de las especies. No hay evidencias para sugerir que haya especies de fitoplancton en esta red en cuya aparición haya sido determinante la contaminación atmosférica.

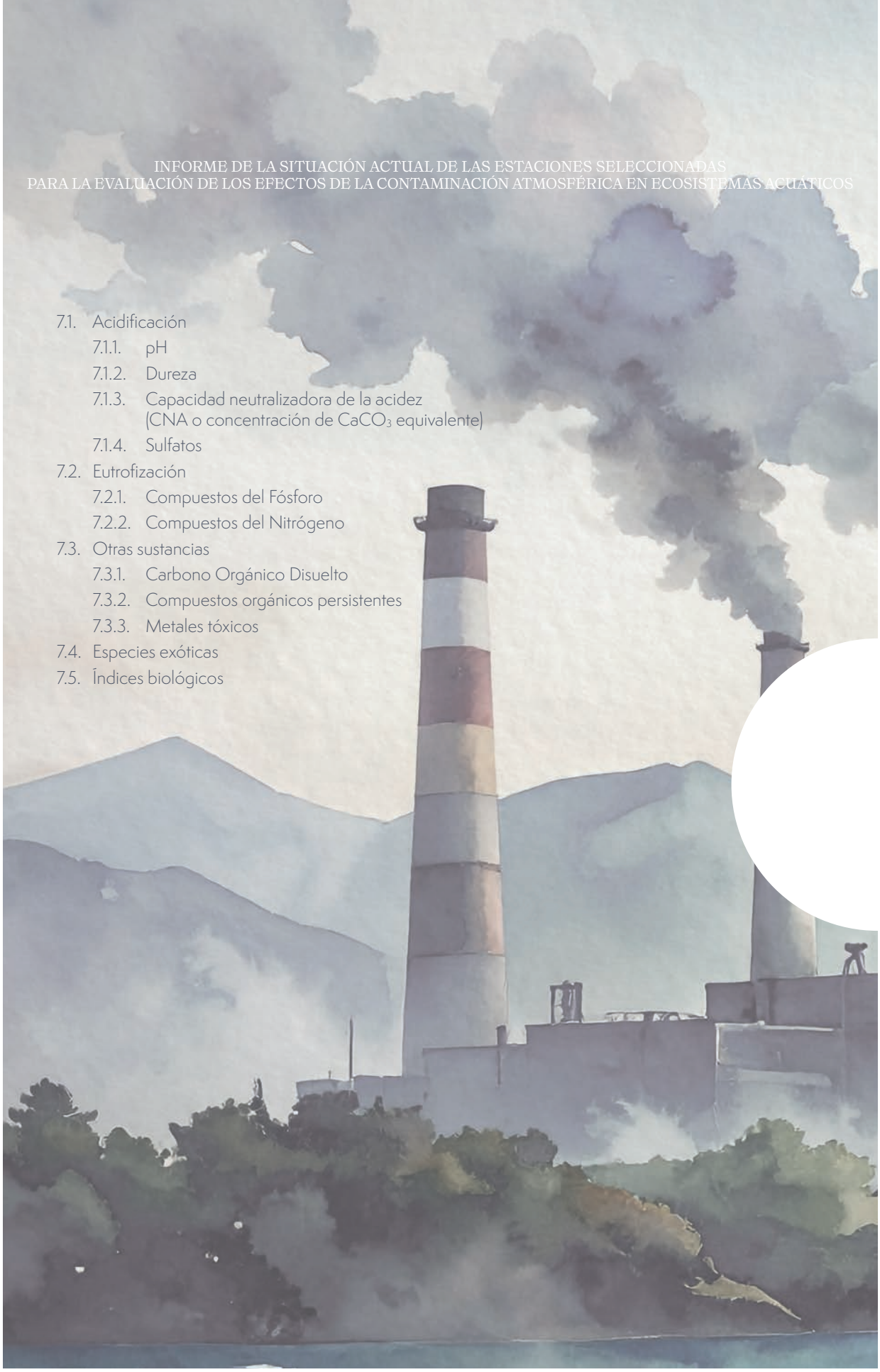
Otro elemento de flora acuática (macrófitos)

No se ha detectado ninguna especie exótica de macrófito en ninguno de los lagos de esta red de seguimiento.

Invertebrados bentónicos

Las muestras de microcrustáceos se clasificaron a nivel de especie, pero las de macroinvertebrados bentónicos a nivel de familia y, solo ocasionalmente, a nivel de género. Esta resolución taxonómica en algunas ocasiones no permite discernir entre el origen nativo y exótico de los individuos observados, pues existen especies en ambos grupos. Por tanto, se estudió la presencia de diversas especies con gran impacto en los ecosistemas acuáticos, como el cangrejo de río americano *Procambarus clarkii* (e.g. Cruz *et al.* 2006) que no fue encontrado en ninguna estación o el cangrejo señal *Pacifastacus leniusculus* (e.g. Vedia and Miranda 2013; Fořt *et al.* 2019), que podría estar estableciéndose en la Laguna del Marquesado. En cuanto a los microcrustáceos, la única especie detectada en la red es *Acanthocyclops americanus*, un copépodo ciclopoide depredador de gran tamaño proveniente del continente americano que se encuentra actualmente en la Laguna Fonda.

o



7.1. Acidificación
- 7.1.1. pH
- 7.1.2. Dureza
- 7.1.3. Capacidad neutralizadora de la acidez (CNA o concentración de $CaCO_3$ equivalente)
- 7.1.4. Sulfatos

7.2. Eutrofización
- 7.2.1. Compuestos del Fósforo
- 7.2.2. Compuestos del Nitrógeno

7.3. Otras sustancias
- 7.3.1. Carbono Orgánico Disuelto
- 7.3.2. Compuestos orgánicos persistentes
- 7.3.3. Metales tóxicos

7.4. Especies exóticas

7.5. Índices biológicos

7. Resultados obtenidos en la red de seguimiento de ríos

La red de seguimiento del depósito atmosférico en ríos se ha muestreado para obtener datos físico-químicos mensuales entre enero de 2020 y noviembre de 2023 (n=47). Aun así, en algunos casos se dispone de menos datos por diferentes causas. En primer lugar, las restricciones por la pandemia de COVID19, imposibilitaron los muestreos en abril de 2020. También se dispone de menos datos para el Arroyo del Rebedul (du10r, n=33) y el Río Guadalora (gv13r, n=28) debido a la temporalidad de sus cauces, que se secan en la época estival. Así mismo, un periodo de condiciones climáticas adversas impidió cada año el muestreo del Río Vellos, en la cuenca del Ebro, en diversas ocasiones entre enero y marzo (n=39). Se pueden consultar las fechas de muestreo en el anexo 4.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la red de seguimiento de ríos durante el periodo 2019-2023.

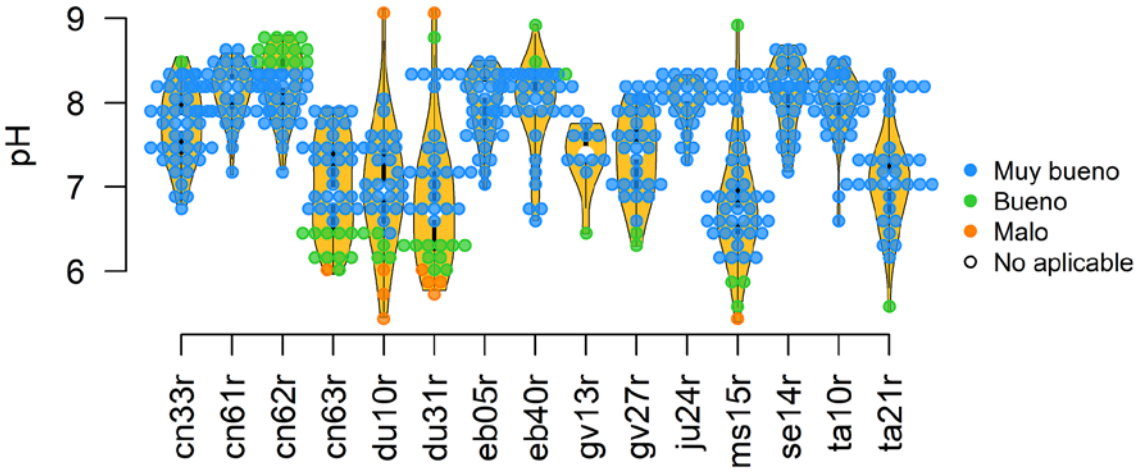
7.1. Acidificación

7.1.1. pH

Los resultados de pH medio obtenidos (pH = 7.57) en la red de seguimiento de ríos se acercaron al pH neutro típico de los ecosistemas de agua dulce (Talling 2010). Así, estos valores se encuentran en el rango de valores observados en otros estudios llevados a cabo en amplias zonas de la península ibérica (Leira and Sabater 2005; Penalta-Rodríguez and López-Rodríguez 2007).

Teniendo en cuenta todos los valores del periodo 2020-2023, el tramo con pH generalmente más bajo fue el ms15r, río Bibey en la cuenca del Miño-Sil (pH = 6,67) y el de mediana de pH más alta fue el cn62r, Río del Alba, en las cuencas del norte (pH = 8,27). Aun así, se obtuvieron valores puntualmente más altos y bajos (pH = 9,12 en du31r y pH = 5,40 en ms15r). Desde el punto de vista del estado de calidad, valores especialmente bajos obtenidos en los ríos Álama (cn63r), Rebedul (du10r), Agadón (du31r) y Bibey (ms15r), así como dos puntos anormalmente altos en los ríos Rebedul (du10r) y Agadón (du31r) obtuvieron la calificación de estado malo. El resto de valores condujeron a una clasificación del estado de calidad entre bueno y *muy bueno* (Figura 12).

Figura 11. Violin plots con la distribución de los valores de pH medidos durante el seguimiento llevado a cabo en los 15 puntos de la red NEC (National Emissions Ceiling). Los puntos superpuestos corresponden a los datos medidos, mientras que los violin plots caracterizan la distribución de estos datos. Los colores de los puntos indican el estado ecológico según RD 817/2015.

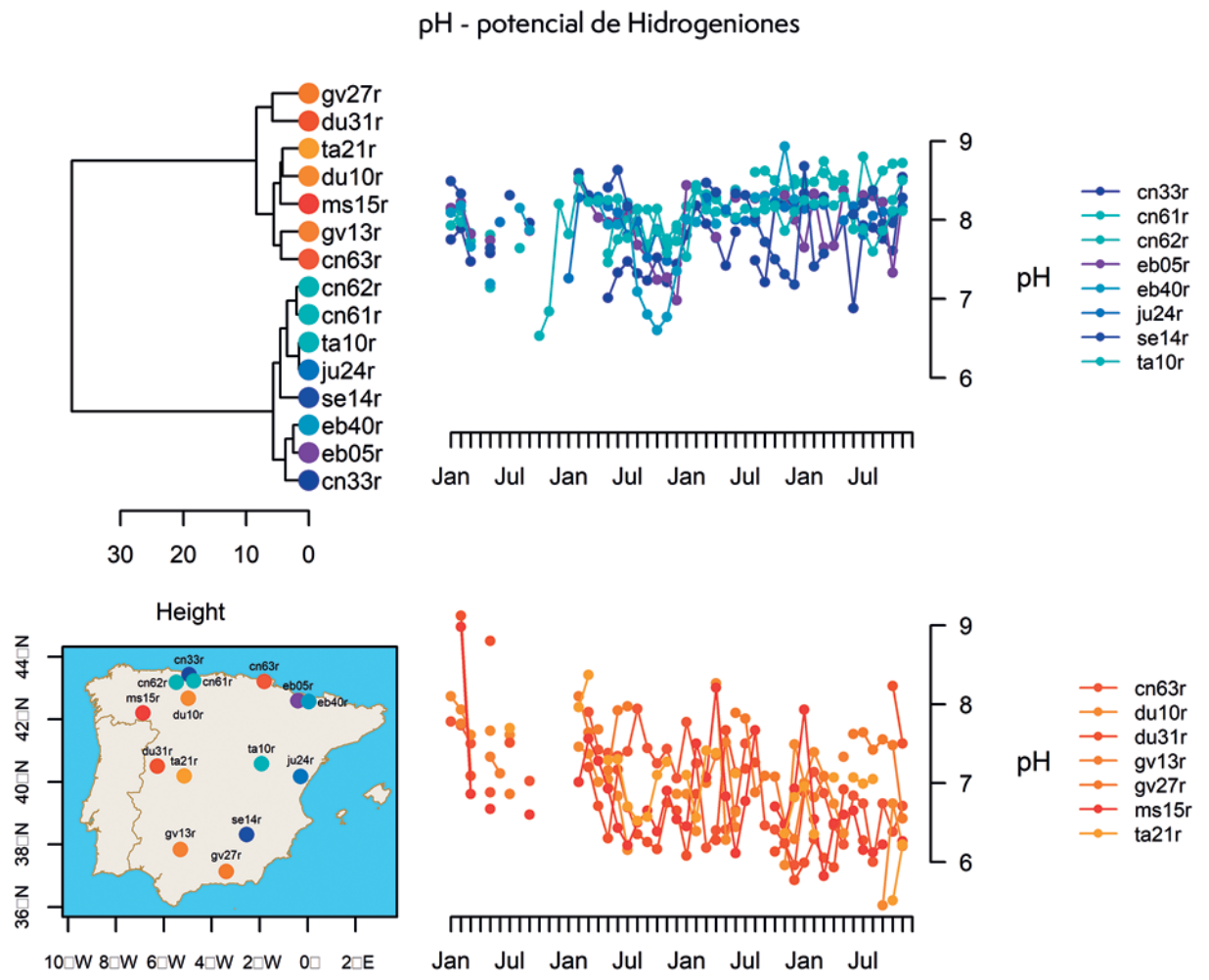


Se desarrolló un clúster jerárquico con los datos obtenidos de 2020 a 2023 para estudiar los patrones de agregación de las series temporales. El clúster jerárquico se desarrolló utilizando la función *hclust* implementada en el software y lenguaje de programación R (R Core Team 2021). La matriz de similitudes entre series se obtuvo calculando las distancias euclidianas entre pares de series (función *dist*) y las jerarquías se obtuvieron utilizando el método de Ward (*method = "ward.D"*) (Ward Jr 1963), que minimiza las varianzas entre grupos. Finalmente, el número de clústers o grupos con valores y tendencias similares se determinó aplicando la función *silhouette* del paquete *cluster* (versión 2.1.4).

El análisis de las series de pH mediante el clúster, mostró dos grupos de puntos de magnitudes y evolución diferentes a lo largo del periodo (Figura 13). Mientras que los puntos del primer grupo mantuvieron un pH estable a lo largo del periodo, los del segundo grupo mostraron cierta tendencia decreciente. Además, el pH medio del primer grupo (8.12) fue mayor que el del segundo grupo (7.0). En cuanto a la distribución geográfica, el primer grupo de puntos (pH mayor y estable) se distribuyó por la zona geográfica del este peninsular, mientras que el segundo grupo (pH menor y decreciente) se situó, por lo general, en el oeste peninsular.

Estos resultados, teniendo en cuenta que 4 años de datos no son suficientes para la identificación de tendencias claras, apuntan a que se podría estar dando cierta acidificación de los ríos del oeste peninsular.

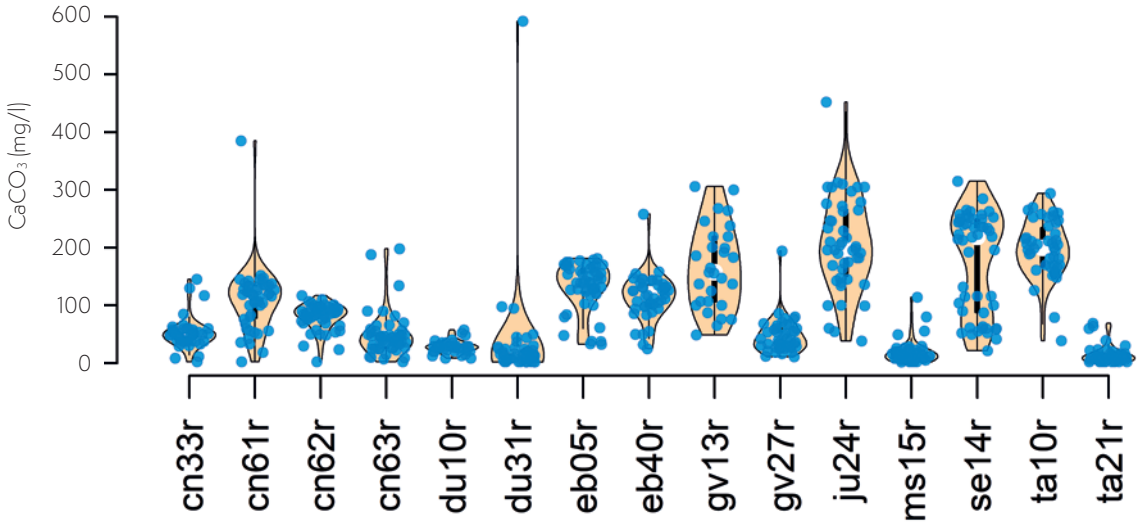
Figura 12. Clúster jerárquico de las series de valores de pH obtenidas en la red de seguimiento de la contaminación atmosférica en masas de agua de tipo río (National Emissions Ceiling - NEC) (arriba izquierda). Patrón de agregación espacial de las series obtenidas en la red NEC basada en el clúster jerárquico (abajo izquierda). Series de valores de pH obtenidas en la red NEC, divididas por grupo (derecha). El código de colores es consistente entre los distintos gráficos de la figura.



7.1.2 Dureza

Igual que ocurre con el pH, la distribución de los puntos incluidos en la red NEC (*National Emissions Ceiling* - NEC) provoca que la dureza media —que fue específicamente de 93,37 mg $CaCO_3$/l— esté en torno al umbral entre aguas blandas y duras habitualmente utilizado (100 mg $CaCO_3$/l e.g. Moyle 1945). Asimismo, los valores obtenidos se encuentran en el rango de valores observados en otros estudios llevados a cabo en amplias zonas de la península ibérica (Almodóvar, Nicola, and Elvira 2006). El tramo con una dureza generalmente más baja fue ta21r en la cuenca del Tajo (10,10 mg $CaCO_3$/l). Por el contrario, la mediana de dureza más alta se obtuvo en el río Tus (se14r), en la cuenca del Segura (218,5 mg $CaCO_3$/l) (Figura 14).

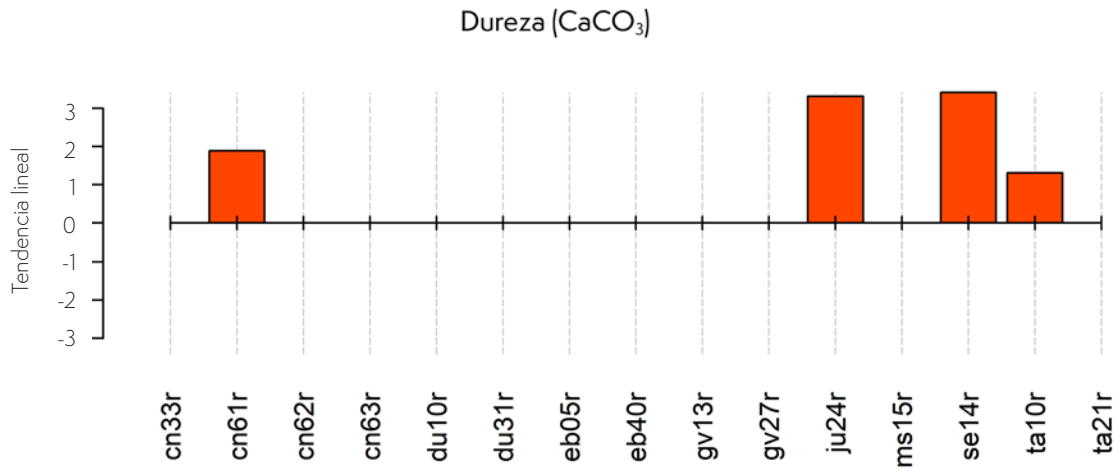
Figura 13. Violin plots con la distribución de los valores de dureza medidos durante el seguimiento llevado a cabo en los 15 puntos de la red NEC (National Emissions Ceiling). Los puntos superpuestos corresponden a los datos medidos, mientras que los violin plots caracterizan la distribución de estos datos.



La distribución espaciotemporal de los valores de dureza obtenida mediante clúster jerárquico, mostró dos grupos de valores y tendencias claramente diferenciadas (Figura 15). El primer grupo reflejado en tonos azules en la parte inferior del clúster jerárquico (Figura 15 – esquina superior izquierda) mostró tramos de gran estabilidad y dureza inferior (aguas blandas) mientras que el segundo grupo incluyó aquellos tramos con los valores más altos (aguas duras). Se identificó una segregación espacial clara, donde el primer grupo de aguas blandas se ubicó en el tercio noroccidental de la península (suelos silíceos del oeste peninsular) y el grupo de aguas duras en la parte oriental de la península (suelos calizos y arcillosos del centro y este peninsulares) (Figura 15 – esquina inferior izquierda). Esta distribución presenta varias excepciones: los puntos gv27r, incluido en el grupo de aguas blandas y el cn61r, incluidos en el grupo de aguas duras.

Según estas observaciones y concordando con lo señalado por varios estudios en ríos (Stets, Kelly, and Crawford 2014; Talling 2010), se pueden identificar patrones coincidentes entre la dureza y el pH. Así, el grupo de puntos caracterizado por pH mayores y estables, se corresponde casi íntegramente con el de dureza mayor y más variable, mientras que los puntos de menor pH y decreciente, presentan generalmente menor dureza y más estable.

Figura 14. Clúster jerárquico de las series de valores de dureza (mg $CaCO_3$/l) obtenidas en la red de seguimiento de la contaminación atmosférica en masas de agua de tipo río (National Emissions Ceiling - NEC) (arriba izquierda). Patrón de agregación espacial de las series obtenidas en la red NEC basada en el clúster jerárquico (abajo izquierda). Series de valores de dureza (mg $CaCO_3$/l) obtenidas en la red NEC, divididas por grupo (derecha). El código de colores es consistente entre los distintos gráficos de la figura.

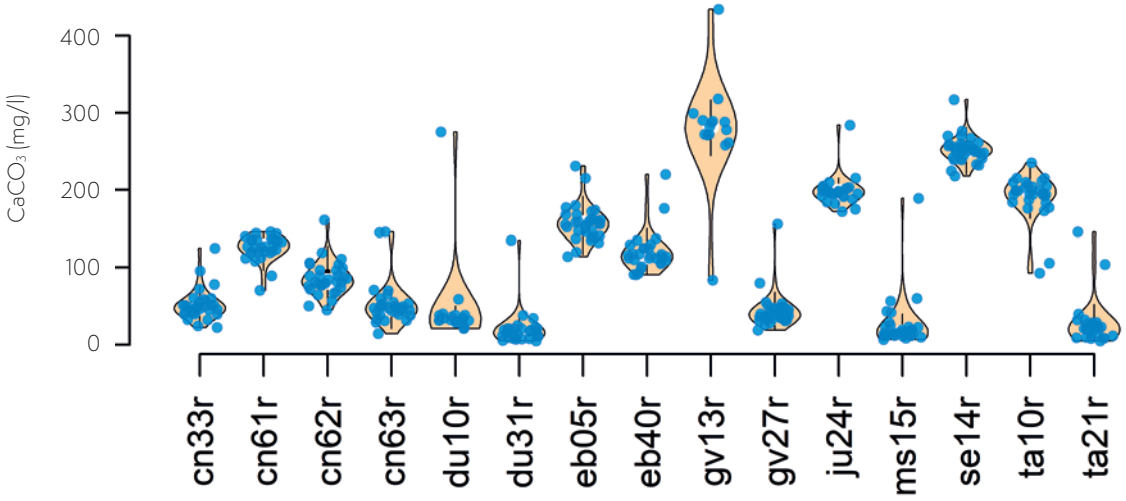


7.1.3. Capacidad neutralizadora de la acidez (CNA o concentración de $CaCO_3$ equivalente)

La capacidad neutralizadora de la acidez (o alcalinidad) del agua mide la concentración de minerales disueltos, en particular sales de calcio y de magnesio. Se suele expresar como cantidad equivalente de carbonato de calcio (mg $CaCO_3$/l) e indica la resistencia a cambios del pH debido a cambios en la concentración de CO_2, ácidos o bases fuertes o modificaciones de los balances de las reacciones redox y, por tanto, se considera un mejor indicador de la resiliencia del sistema que el pH (Talling 2010). Este parámetro se empezó a monitorear a partir del mes de febrero del 2021.

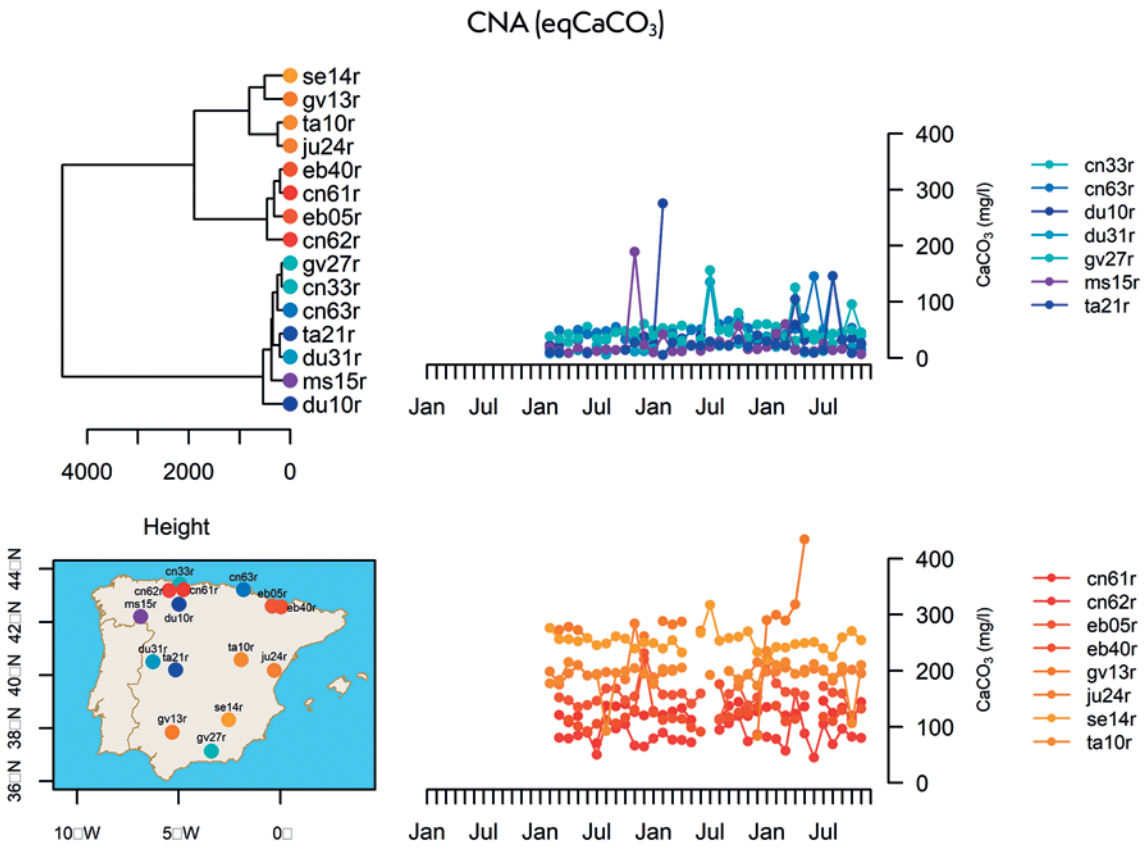
La Capacidad Neutralizadora de la Acidez (CNA) media en los puntos monitoreados fue de 107,41 mg $CaCO_3$/l, ligeramente por encima del umbral entre aguas blandas y duras habitualmente utilizado (100 mg $CaCO_3$/l e.g. Moyle 1945). Aunque este parámetro suele estar directamente correlacionado con la dureza, la CNA mostró más variabilidad entre puntos. El tramo con una CNA en general más baja fue ms15r en la cuenca del Miño-Sil (15,4 mg $CaCO_3$/l). Por el contrario, la mediana de CNA más alta se obtuvo en el gv13r, en la cuenca del Guadalquivir (282,00 mg $CaCO_3$/l) (Figura 16).

Figura 15. Violin plots con la distribución de los valores de capacidad neutralizadora de la acidez ([$CaCO_3$]) medidos durante el seguimiento llevado a cabo en los 15 puntos de la red NEC (National Emissions Ceiling). Los puntos superpuestos corresponden a los datos medidos, mientras que los violin plots caracterizan la distribución de estos datos.



Igual que con el resto de parámetros, se realizó un clúster jerárquico para estudiar los patrones de agregación de las series obtenidas que diferenció 2 grupos (Figura 17). El primer grupo, reflejado en tonos azules en la parte inferior del clúster jerárquico (Figura 17– esquina superior izquierda) incluyó tramos de aguas blandas (CNA media de 38,02 mg $CaCO_3$/l), y coincidió casi completamente con el primer clúster definido por la dureza en el apartado anterior. El segundo grupo incluyó tramos con valores más altos, que podríamos considerar de aguas duras (media de CNA de 170,9 mg $CaCO_3$/l). Existe cierto patrón geográfico en esta división, ya que el primer grupo de aguas blandas se ubica en el tercio noroccidental de la península (suelos silíceos del oeste peninsular) y el segundo, de aguas duras, en la mitad sur-oriental (suelos calizos y arcillosos del centro y este peninsulares). Esta distribución espacial presenta tres excepciones: el río Genil (gv27r), incluido en el grupo de aguas blandas y los tramos del río Duje (cn61r) y el río del Alba (cn62r), incluidos en grupos de aguas duras.

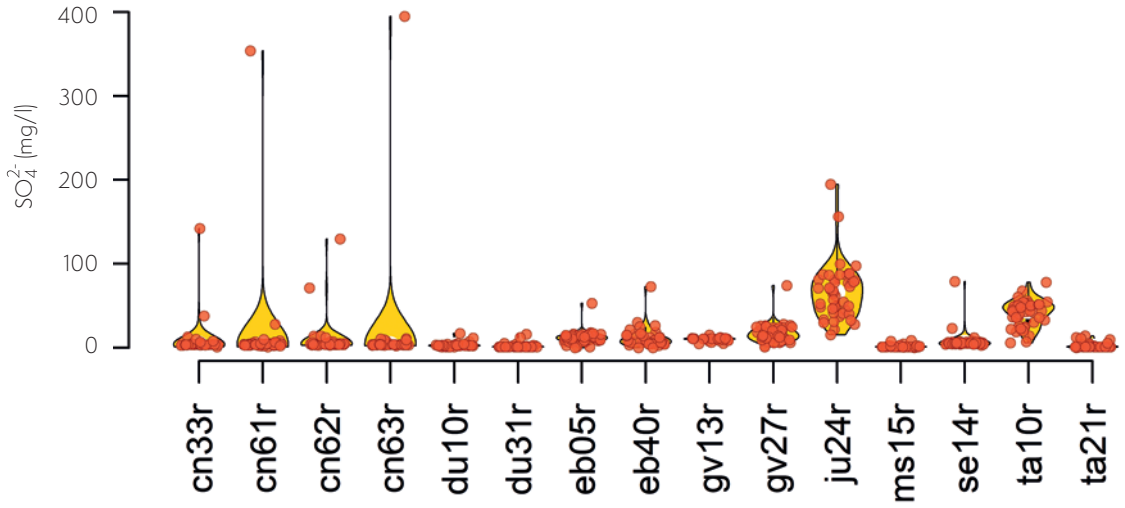
Figura 16. Clúster jerárquico de las series de valores de capacidad neutralizadora de la acidez (mg $CaCO_3$/l) obtenidas en la red de seguimiento de la contaminación atmosférica en masas de agua de tipo río (National Emissions Ceiling - NEC) (arriba izquierda). Patrón de agregación espacial de las series obtenidas en la red NEC basada en el clúster jerárquico (abajo izquierda). Series de valores de capacidad neutralizadora de la acidez (mg $CaCO_3$/l) obtenidas en la red NEC, divididas por grupo (derecha). El código de colores es consistente entre los distintos gráficos de la figura.



7.1.4. Sulfatos

El valor medio de todas las muestras analizadas en el periodo 2020-2023 fue de 14,2 mg de SO_4^{2-}/l (Figura 18). Este valor se encuentra en general por debajo de los valores obtenidos en estudios llevados a cabo en la zona central de la península ibérica (Almodóvar, Nicola, and Elvira 2006), aunque esos estudios muestran gran variabilidad dependiendo del tramo considerado. Los tramos con mayores concentraciones fueron el ju24r, Río Lucena en la cuenca del Júcar (66,10 mg de SO_4^{2-}/l), seguido del ta10r, en la cabecera del Tajo (43,75 mg de SO_4^{2-}/l). Sin embargo, los máximos absolutos se encontraron en dos puntos de las cuencas del norte: el cn63r, río Álama y cn61r, río Duje, con valores muy elevados con respecto a la media global (394,7 y 353,60 mg de SO_4^{2-}/l respectivamente). Estos valores son altos y propios de zonas contaminadas por vertidos relacionados con actividades mineras (García-Criado *et al.* 1999). Estos tramos deberán ser monitorizados con especial celo en futuras campañas.

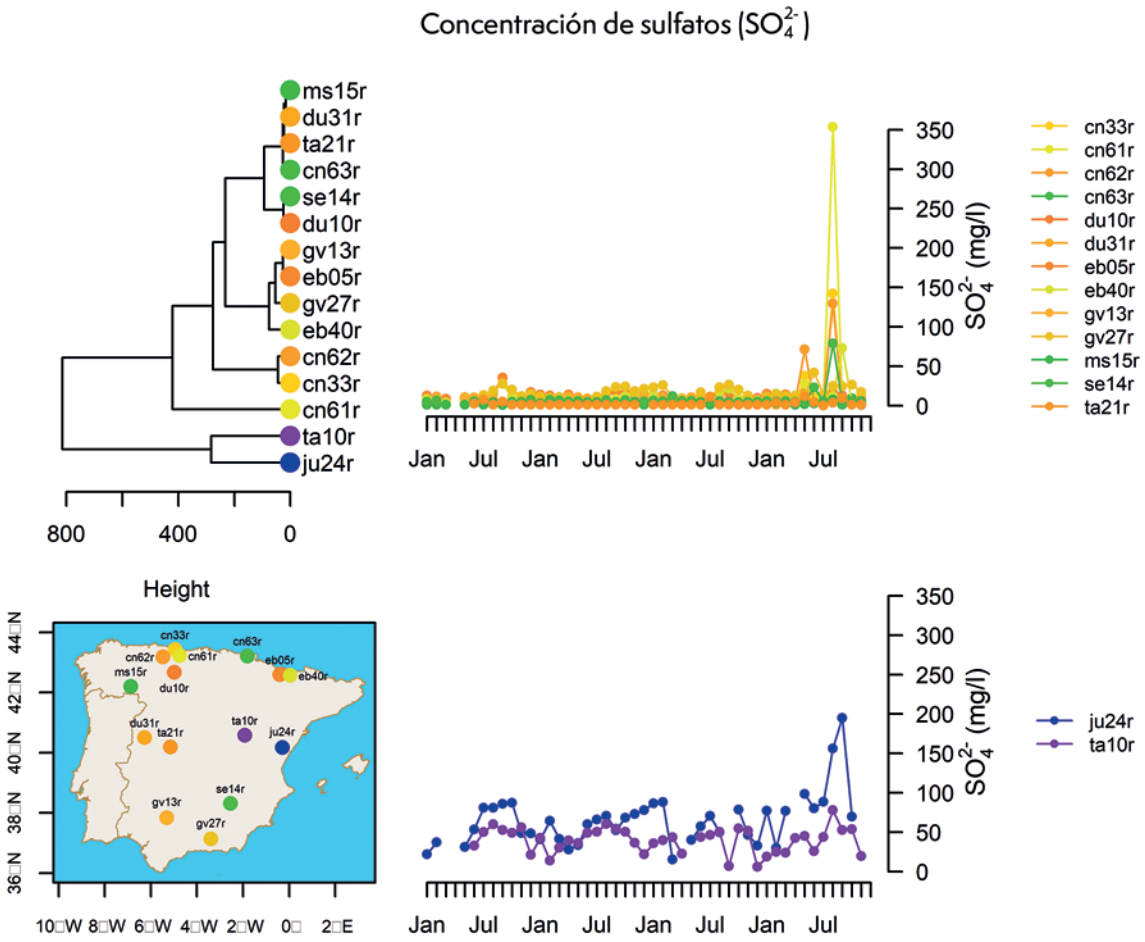
Figura 17. Violin plots con la distribución de los valores de la concentración de sulfatos ([SO4]) medidos durante el seguimiento llevado a cabo en los 15 puntos de la red NEC (National Emissions Ceiling). Los puntos superpuestos corresponden a los datos medidos, mientras que los violin plots caracterizan la distribución de estos datos.



Los patrones temporales en las concentraciones de sulfatos (mg de SO_4^{2-}/l) mostraron la existencia de dos grupos: el primero de concentraciones menores y con varios picos puntuales durante el último año de muestreo (grupo 1) y el segundo, de concentraciones más altas, con gran variabilidad en las medidas, y aumentos pronunciados durante el verano (grupo 2) (Figura 19). El grupo 1 englobó la mayoría de tramos de la red y, por norma general, presentó valores bajos durante la mayor parte del periodo de estudio. Destacan, dentro de este grupo, grandes picos de concentración en el mes de agosto de 2023 correspondientes a los puntos de las cuencas del norte (cn33r, cn61r, cn62r, cn63r). Si se analiza con más detalle la serie, se pueden observar un notable incremento entorno al mes de septiembre de cada año en algunos tramos, como el eb05r y el eb40r en la cuenca del Ebro y el gv27r en la cuenca del Guadalquivir. El grupo 2 estuvo formado por los dos puntos de valores medianos más altos: el ju24r en el río Lucena y el ta10r en la cabecera del Tajo.

En cuanto a distribución espacial, el grupo 1 no mostró ninguna peculiaridad, ya que abarcó la totalidad del centro y oeste peninsular. Sin embargo, la proximidad geográfica de los ríos afectados por las altas concentraciones de agosto de 2023 (cn33r, cn61r, cn62r, cn63r), podría estar indicando eventos puntuales de contaminación regional. Del mismo modo, la cercanía espacial y la similitud de los patrones de concentraciones entre ta10r en la cabecera del Tajo y ju24r en la demarcación hidrográfica del Júcar, sugieren que las concentraciones deSO_4^{2-} allí detectadas podrían tener un mismo origen. A medida que se aumente la extensión de las series temporales se podrán extraer más conclusiones sobre las causas de esta distribución espacio-temporal. También un análisis de posibles fuentes de contaminación atmosférica próximas podría contribuir a esclarecer las causas de esta variabilidad.

Figura 18. Clúster jerárquico de las series de valores de concentración de sulfatos ([SO4]) obtenidas en la red de seguimiento de la contaminación atmosférica en masas de agua de tipo río (National Emissions Ceiling - NEC) (arriba izquierda). Patrón de agregación espacial de las series obtenidas en la red NEC basada en el clúster jerárquico (abajo izquierda). Series de valores de concentración de sulfatos ([SO4]) obtenidas en la red NEC, divididas por grupo (derecha). El código de colores es consistente entre los distintos gráficos de la figura.



7.2. Eutrofización

7.2.1 Compuestos del Fósforo

Los compuestos fosfatados (PO_4^{3-}) fueron muestreados anualmente en la red NEC porque existe menor capacidad de manejo sobre las fuentes principales de este compuesto (polvo sahariano y grandes incendios y en menor medida actividades agropecuarias). Todos los tramos mostraron valores muy bajos de este compuesto (≤ 0,1 mg de PO_4^{3-}/l), por debajo de los límites de detección de las técnicas analíticas. De acuerdo con los umbrales establecidos en el RD 817/2015, todos los tramos se encontraron en *muy buen* estado ecológico considerando este indicador.

7.2.2 Compuestos del Nitrógeno

Los compuestos nitrogenados monitorizados fueron: amonio (NH_4^+), nitritos (NO_2^-), nitratos (NO_3^-), nitrógeno total (Ntotal) y nitrógeno Kjeldahl, aunque este último ha sido obviado en la Figura 20 porque todas las muestras tomadas en la red NEC mostraron concentraciones por debajo del límite de detección. En la Figura 20 se puede observar que los valores obtenidos para todos los compuestos fueron muchas veces inferiores al límite de detección. En esos casos, el valor graficado corresponde a este límite dividido entre 2.

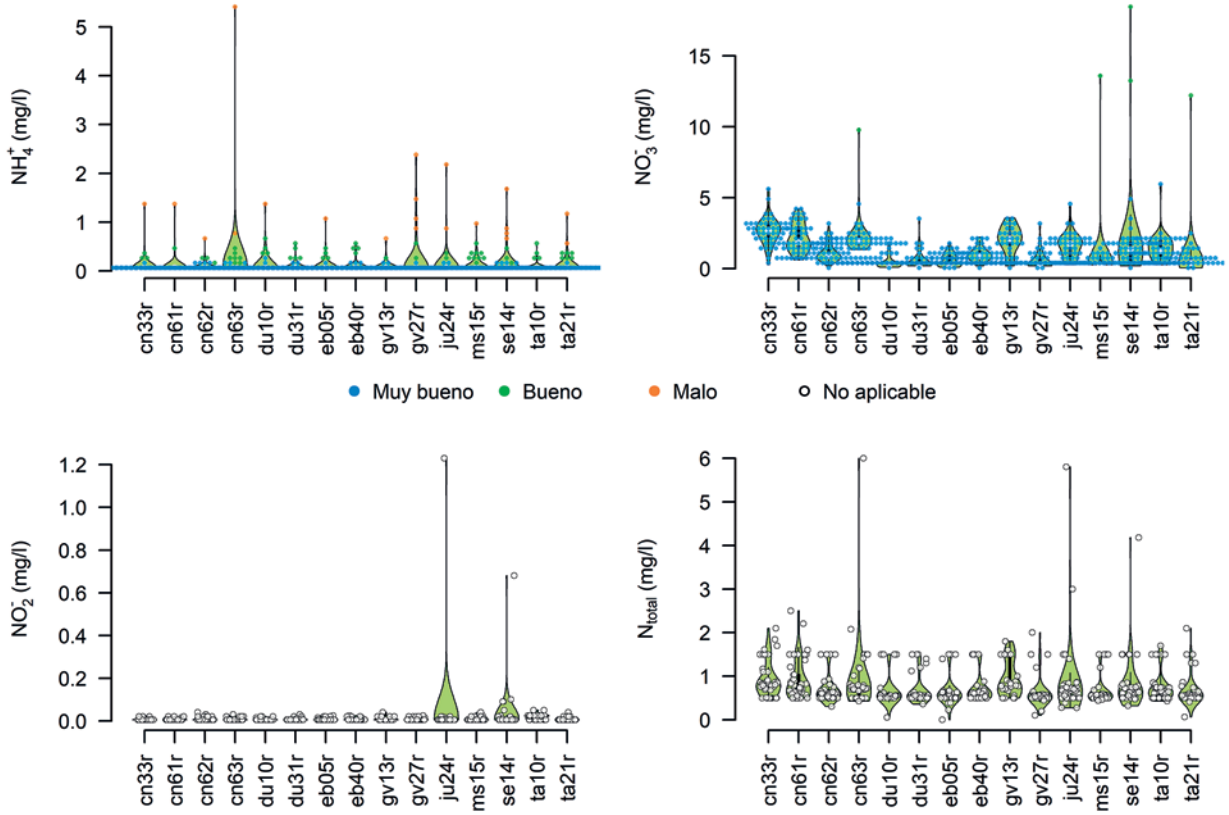
La mayoría de muestras del estudio (72,2%) no superaron el límite de detección del método de análisis para el amonio (concentración por debajo de 0,13 mg de NH_4^+/l). Sin embargo, en 13 de los 15 tramos de la red se detectaron picos puntuales en su concentración. Por orden decreciente de magnitud, los más prominentes fueron: cn63r en la cuenca norte (5,42 mg de NH_4^+/l en marzo del 2021), gv27r en la cuenca del Guadalquivir (2,35 mg de NH_4^+/l en octubre del 2021), ju24r en la cuenca del Júcar (2,19 mg de NH_4^+/l en octubre del 2022) y se14r en la cuenca del Segura (1,71 mg de NH_4^+/l en julio del 2023). A todos estos valores, junto a otros 17, se les atribuye un estado de calidad malo (Figura 20).

En lo referente a los nitritos (NO_2^-), sólo en 32 muestras (4,89%) se detectaron concentraciones por encima del límite de detección. Las concentraciones más altas se encontraron en el tramo ju24r en la cuenca del Júcar (1,23 mg de NO_2^-/l en junio del 2020) y en el se14r en la cuenca del Segura (0,680 mg de NO_2^-/l en noviembre del 2021) (Figura 20).

Los valores de nitratos (NO_3^-) mostraron una mayor variabilidad que el resto de compuestos del nitrógeno (Figura 20). La estación que presentó, en general, una concentración más alta fue la del Arroyo de Nueva (cn33r), en las cuencas del norte (2,68 mg de NO_3^-/l), seguida del río Guadalora (gv13r), en la cuenca del Guadalquivir (2,08 mg de NO_3^-/l). La concentración máxima absoluta correspondió a la muestra tomada en mayo del 2023 en un tramo de la cuenca del Segura (se14r = 18,5 mg de NO_3^-/l) (Figura 20).

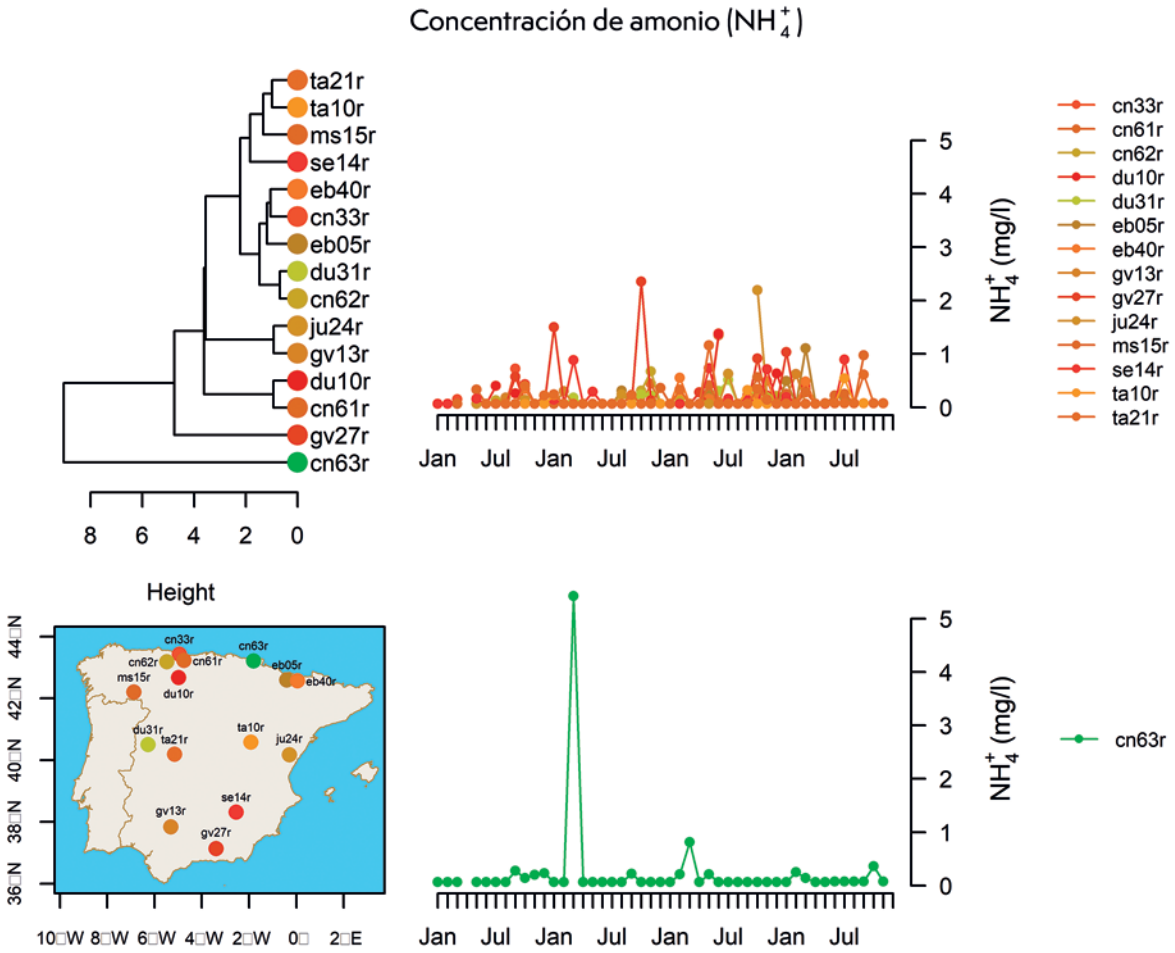
En cuanto al N_{total}, la mayoría de concentraciones analizadas, concretamente un 82,3% de las muestras, estuvieron por debajo de los límites de detección de la técnica de análisis. Sin embargo, se detectaron picos puntuales de presencia de nitrógeno total como por ejemplo los 6 mg/l detectados en el tramo cn63r (cuencas del norte) en marzo del 2021, 5,8 mg/l del tramo ju24r (cuenca del Júcar) de enero del 2023, o los 4,18 mg/l del se14r (cuenca del Segura) en mayo del 2020 (Figura 20), entre otros.

Figura 19. Violin plots con la distribución de los valores de concentración de amonio (NH_4^+), nitratos (NO_3^-), nitritos (NO_2^-) y nitrógeno total (Ntotal) medidos durante el seguimiento llevado a cabo en los 15 puntos de la red NEC (National Emissions Ceiling). Los puntos superpuestos corresponden a los datos medidos, mientras que los violin plots caracterizan la distribución de /estos datos. Los colores de los puntos sobre los violin plots con la distribución de los valores de concentración de amonio (NH_4^+) y nitratos (NO_3^-) indican el estado ecológico según RD .817/2015.



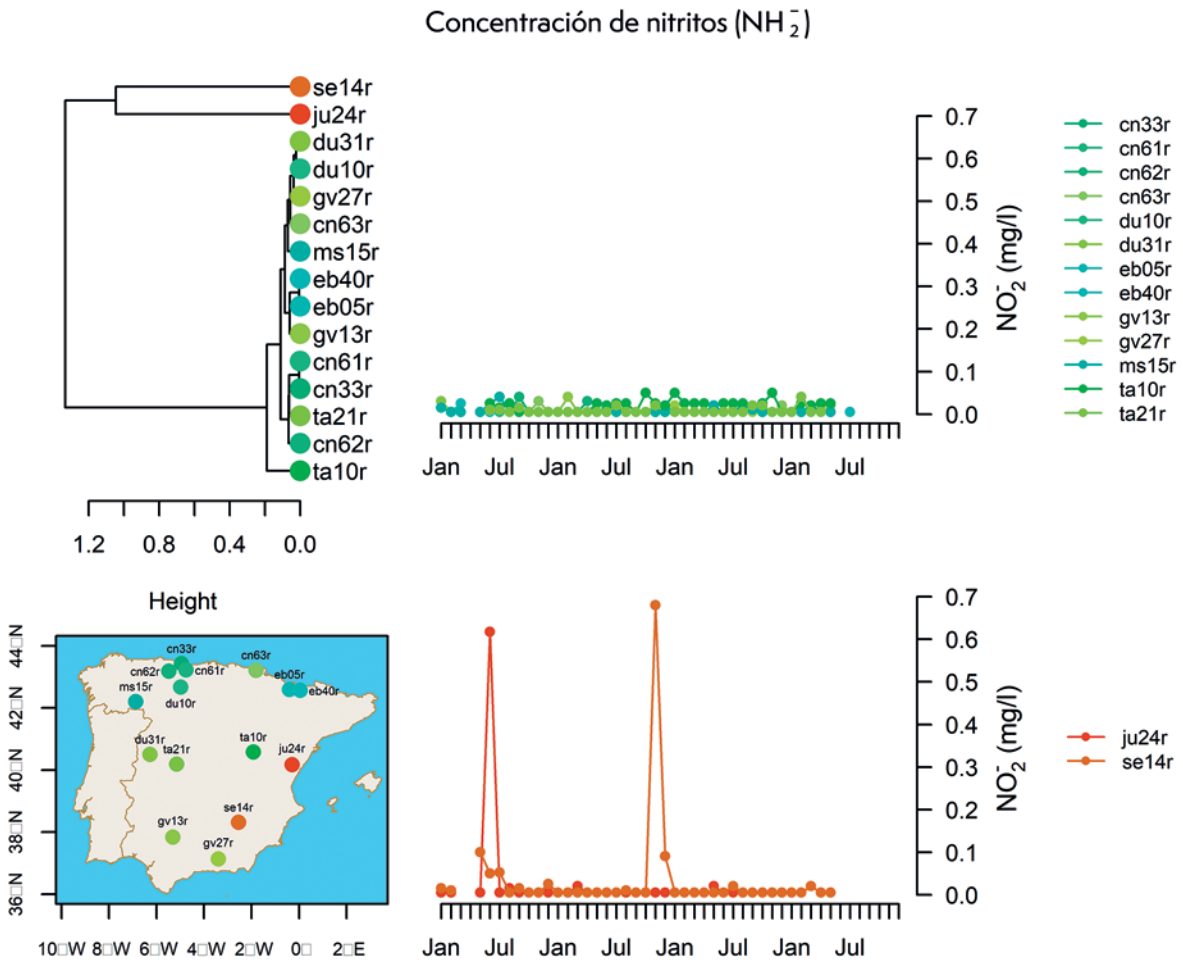
En cuanto a la distribución espacio-temporal de los valores de concentración de amonio (NH_4^+), no se observó ningún patrón destacable (Figura 21). El clúster jerárquico indicó la existencia de dos grupos de tendencias y valores, división basada en la existencia de un único máximo marcadamente superior al resto (cn63r en marzo de 2021; 5,4 mg de NH_4^+/l). La distribución espacial de estos clústers tampoco muestra ningún patrón remarcable.

Figura 20. Clúster jerárquico de las series de valores de concentración de amonio (mg NH_4^+/l) obtenidas en la red de seguimiento de la contaminación atmosférica en masas de agua de tipo río (National Emissions Ceiling - NEC) (arriba izquierda). Patrón de agregación espacial de las series obtenidas en la red NEC basada en el clúster jerárquico (abajo izquierda). Series de valores de concentración de amonio (mg NH_4^+/l) obtenidas en la red NEC, divididas por grupo (derecha). El código de colores es consistente entre los distintos gráficos de la figura.



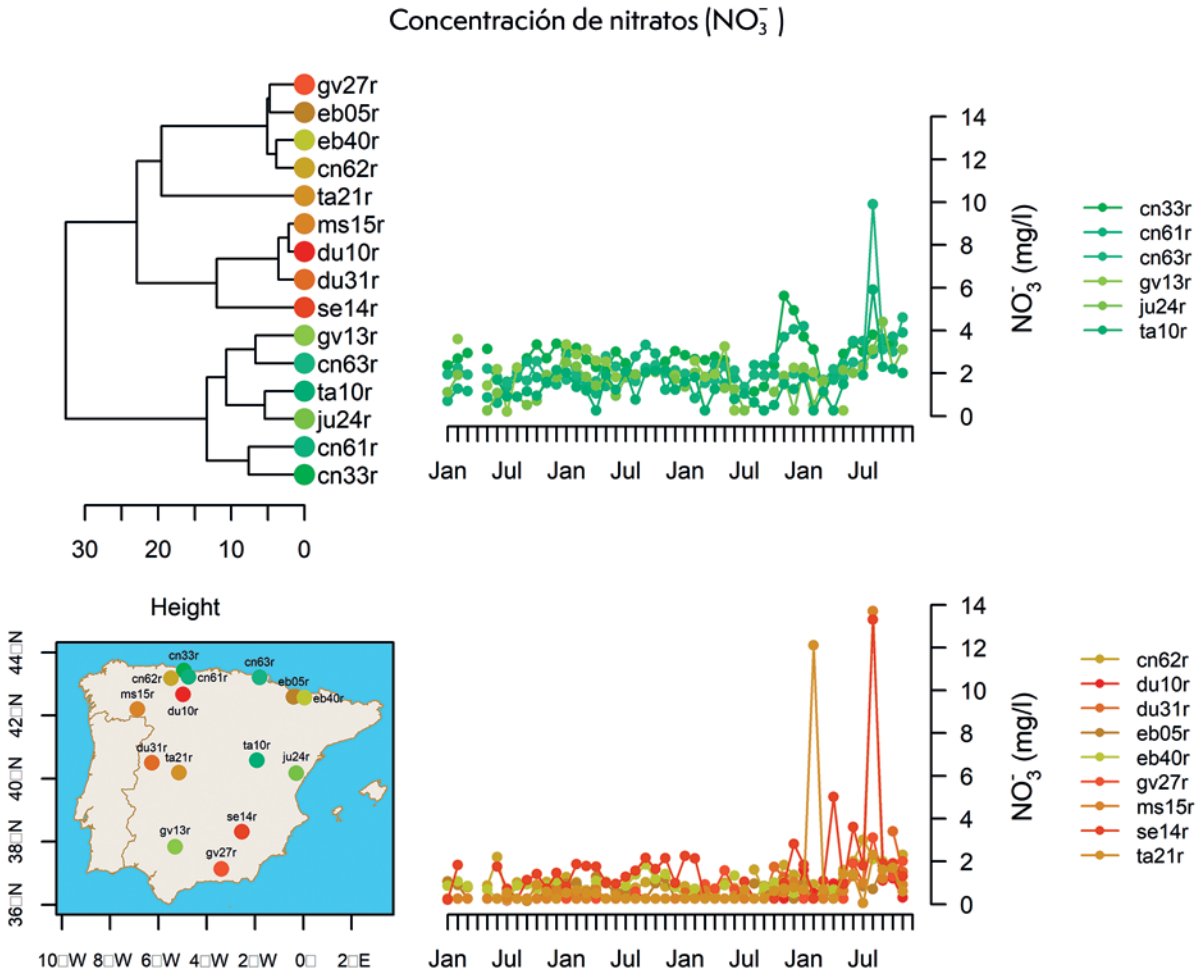
Debido a la poca variabilidad en los datos de concentración de NO_2^-, los únicos valores destacables fueron el pico observado en el río Tus, en la cuenca del Segura (se14r) durante la visita realizada en el mes de noviembre de 2021 y el del río Lucena (ju24r), en la cuenca del Júcar el mes de Junio del 2020 (Figura 22). La poca variabilidad, y estos valores extremos, causan que el clúster jerárquico indique la existencia de dos grupos, el primero incluyendo todas las series de valores bajos y el segundo con las series que poseen dichos valores extremos. Como consecuencia de esta agregación obtenida con el clúster jerárquico, la distribución espacial de las series agregadas no aporta información relevante.

Figura 21. Clúster jerárquico de las series de valores de concentración de nitritos (mg NO_2^-/l) obtenidas en la red de seguimiento de la contaminación atmosférica en masas de agua de tipo río (National Emissions Ceiling - NEC) (arriba izquierda). Patrón de agregación espacial de las series obtenidas en la red NEC basada en el clúster jerárquico (abajo izquierda). Series de valores de concentración de nitritos (mg NO_2^-/l) obtenidas en la red NEC, divididas por grupo (derecha). El código de colores es consistente entre los distintos gráficos de la figura.



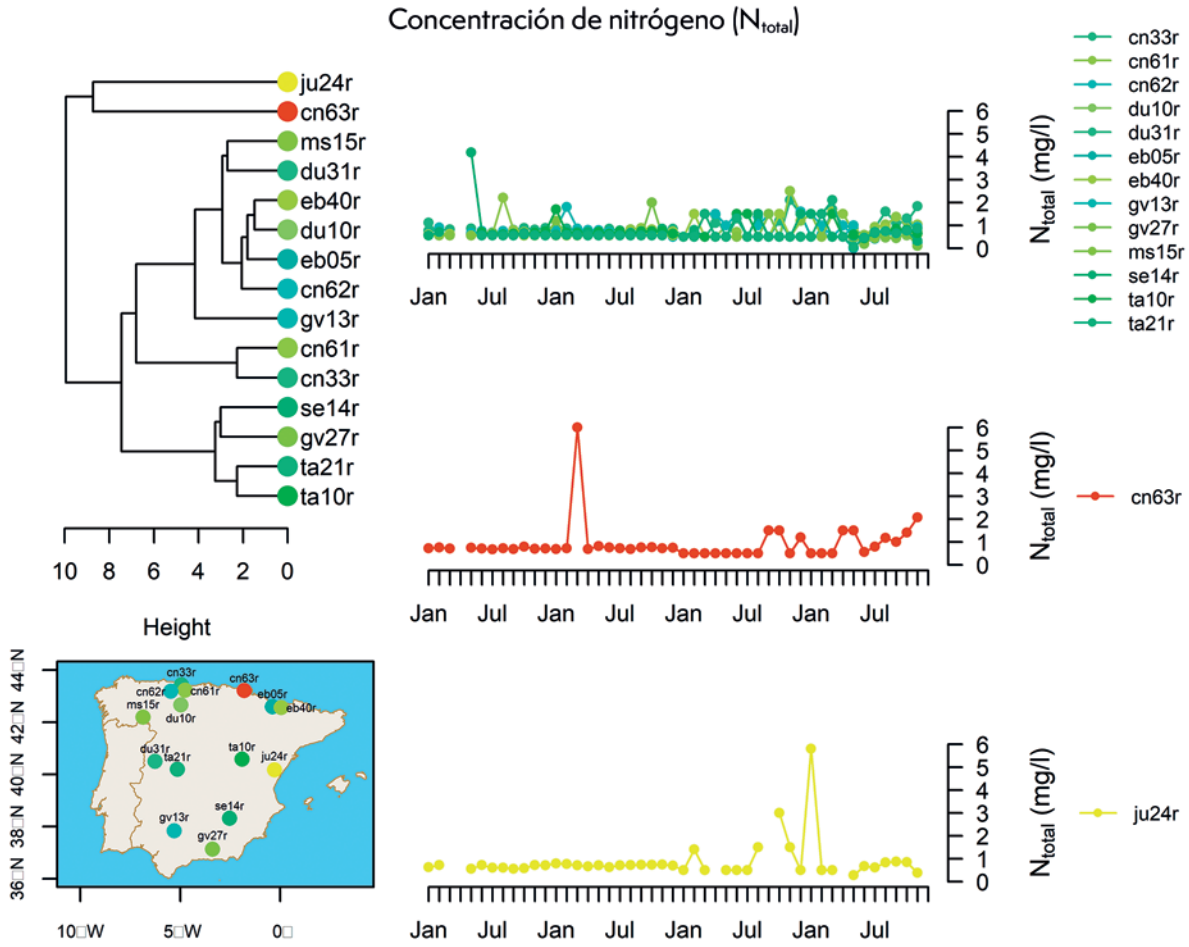
Las concentraciones de nitratos (NO_3^-) mostraron mayor variabilidad en comparación con las de NO_2^- (Figura 23). Así, el clúster jerárquico indicó la existencia de dos grupos de series, el primero con valores más altos y mayor variabilidad (Figura 23 arriba) y el segundo con valores en general menores y menor variabilidad (Figura 23 abajo). Por otro lado, se puede distinguir un pico de concentración de nitratos en agosto del 2023 que se presenta en al menos 4 puntos estudiados, dos de cada clúster. Se trata de los tramos ms15r, se14r, cn63r y ta10r, que no son puntos especialmente próximos geográficamente y, por ello, es difícil relacionar estos datos con una fuente común del compuesto estudiado. La distribución geográfica de los grupos resultantes del clúster no presentó ningún patrón claro.

Figura 22. Clúster jerárquico de las series de valores de concentración de nitratos (mg NO_3^-/l) obtenidas en la red de seguimiento de la contaminación atmosférica en masas de agua de tipo río (National Emissions Ceiling - NEC) (arriba izquierda). Patrón de agregación espacial de las series obtenidas en la red NEC basada en el clúster jerárquico (abajo izquierda). Series de valores de concentración de nitratos (mg NO_3^-/l) obtenidas en la red NEC, divididas por grupo (derecha). El código de colores es consistente entre los distintos gráficos de la figura.



Las concentraciones de nitrógeno total (N_{total}) no mostraron ningún patrón destacable, pues en muchos casos estuvieron por debajo del límite de detección (Figura 24). El clúster jerárquico indicó la existencia de tres grupos formados al separar los tramos cn63r y ju24r del resto por la presencia de un valor extremo en cada serie (6 y 5,8 mg/l respectivamente). Serán necesarias series temporales más largas para encontrar patrones más interpretables y que aporten información relevante para este compuesto.

Figura 23. Clúster jerárquico de las series de valores de concentración de nitrógeno total (mg Ntotal/l) obtenidas en la red de seguimiento de la contaminación atmosférica en masas de agua de tipo río (National Emissions Ceiling - NEC) (arriba izquierda). Patrón de agregación espacial de las series obtenidas en la red NEC basada en el clúster jerárquico (abajo izquierda). Series de valores de concentración de nitrógeno total (mg Ntotal/l) obtenidas en la red NEC, divididas por grupo (derecha). El código de colores es consistente entre los distintos gráficos de la figura.

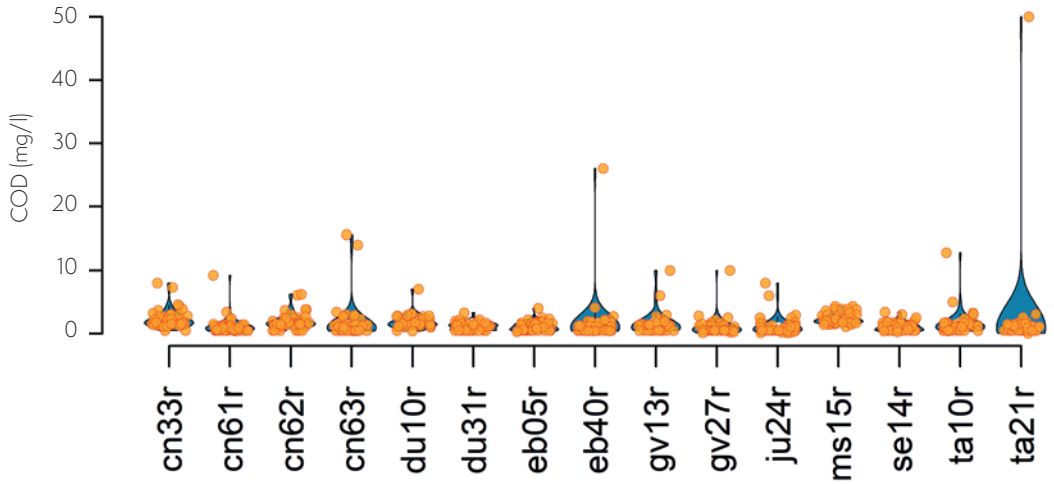


7.3. Otras sustancias

7.3.1 Carbono Orgánico Disuelto

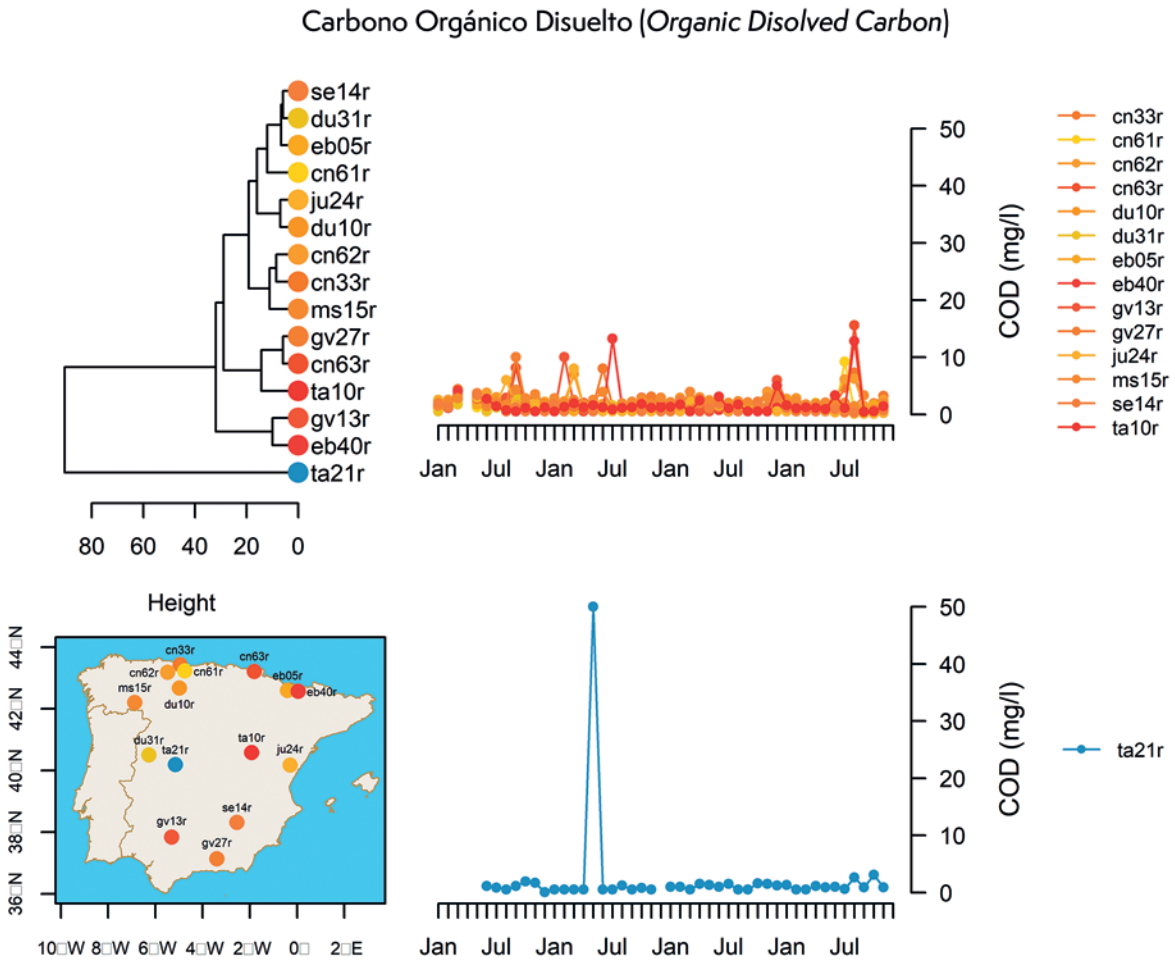
La concentración de Carbono Orgánico Disuelto (COD) mostró en general similitud y estabilidad entre tramos, a excepción de algunos valores puntuales especialmente altos como los 50 mg/l del tramo ta21r, en la cuenca del Tajo, en mayo del 2021 y los 26 mg/l del tramo eb40r, en la cuenca del Ebro, en julio del 2021 (Figura 25). Estos datos podrían corresponder a muestreos realizados después de periodos de lluvia intensa, como se ha observado en otros estudios llevados a cabo en la península, en los que se discriminan las concentraciones de COD según correspondan a medidas anteriores o posteriores a grandes avenidas (Palleiro *et al.* 2013). A medida que se recolecten más datos será posible discernir las causas de estos valores anómalos.

Figura 24. Violin plots con la distribución de los valores de concentración de Carbono Orgánico Disuelto (COD) durante el seguimiento llevado a cabo en los 15 puntos de la red NEC (National Emissions Ceiling). Los puntos superpuestos corresponden a los datos medidos, mientras que los violin plots caracterizan la distribución de estos datos.



El análisis clúster de las series temporales de concentraciones de COD estuvo influenciado por la presencia del valor anteriormente mencionado, anormalmente alto, tomado el mes de mayo de 2021 en el tramo ta21r de la cuenca del Tajo (50,0 mg de COD/l). Por efecto de este valor anómalo, el clúster definió 2 grupos (Figura 26), clasificando dentro del primer grupo la mayoría de series temporales, que no presentaron valores especialmente altos, y en el segundo grupo el tramo ta21r. Nótese que el segundo pico anómalo mencionado en el apartado anterior (eb40r; julio de 2021), no aparece en las series. Esto es debido a que se disponía de dos medidas efectuadas en julio de 2021 y, para el análisis clúster, se trabajó con el promedio de las dos (13,25 mg de COD/l). La clasificación resultante de estos análisis no proporciona información de interés a la hora de definir patrones espacio-temporales ya que responde únicamente a episodios muy puntuales. Es necesario disponer de más años de datos para analizar la presencia de posibles asociaciones geográficas y/o estacionales.

Figura 25. Clúster jerárquico de las series de valores de Carbono Orgánico Disuelto (mg COD/l) obtenidas en la red de seguimiento de la contaminación atmosférica en masas de agua de tipo río (National Emissions Ceiling - NEC) (arriba izquierda). Patrón de agregación espacial de las series obtenidas en la red NEC basada en el clúster jerárquico (abajo izquierda). Series de valores de Carbono Orgánico Disuelto (mg COD/l) obtenidas en la red NEC, divididas por grupo (derecha). El código de colores es consistente entre los distintos gráficos de la figura.



7.3.2 Compuestos orgánicos persistentes

Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) en muestras de agua

En las primeras campañas de muestreo, entre los años 2020 y 2021, se llevaron a cabo análisis de COPs en agua en todos los puntos de la red. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 13 y muestran que en ningún caso se detectó ninguno de los compuestos monitorizados. Los valores que se presentan corresponden a los límites de detección de las técnicas utilizadas. Estos límites pueden variar de un punto a otro porque dependen, entre otros factores, de la cantidad de muestra que se usó en el análisis. A la vista de los resultados obtenidos, no se consideró necesario hacer el seguimiento de estos compuestos en los años siguientes del proyecto.

Es preciso comentar que, en general, la concentración de COPs en aguas naturales es tan baja que muy frecuentemente los límites de detección de las técnicas analíticas son demasiado altos para detectar su presencia y se necesitan metodologías y equipos específicos (Belenguer *et al.* 2014; Fonseca *et al.*

2019). Además, muchos COPs se caracterizan por tener baja solubilidad en agua y alta solubilidad en lípidos y por ello se presentan asociados a partículas en suspensión en la columna de agua (Lorenzo, Campo, and Picó 2018). Existen técnicas de muestreo no convencionales que se aplican para tratar de concentrar previamente los COPs en las muestras antes de ser analizadas. Estas técnicas, junto con mejoras tecnológicas para disminuir los límites de detección, están hoy en día en proceso de estudio (Allan *et al.* 2010; Vrana *et al.* 2005).

Tabla 13. Resultados del análisis de presencia de Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) en muestras de agua. El símbolo "<" indica: concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica utilizada (valor adyacente).

Código REFCON	Código punto	Río	Tipo	PAH (µg/L)								Semivolatiles (µg/l)	
				naftaleno	acenaftileno	acenafteno	fenantreno	antraceno	benzo-(a)-antraceno	criseno	dibenzo-(a,h)-antraceno	o,p'-DDT	p,p'-DDT
cn33r	PU001/ NO00310016	Arroyo de Nueva	R-T30	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,0050
cn61r	DC008	Río Duje I	R-T26	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,0050
cn62r	NAL060	Río del Alba	R-T21	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,0050
cn63r	URU004	Río Álama junto a confluencia con río Añarbe	R-T23	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,0100	<0,0050
du10r	DU01630003	Arroyo del Rebedul	R-T4	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,0050
du31r	DU05260001	Río Agadón aguas arriba Monsagro	R-T11	<0,29	<0,57	<0,29	<0,028	<0,028	<0,028	<0,028	<0,057	<0,01	<0,0050
eb05r	EB00000539/ EB0539-BIO	Río Aurín	R-T26	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,0050
eb40r	EB00001128/ EB2211-BIO	Río Vellos	R-T27	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,0100	<0,0050
gv13r	GV09210003	Tramo bajo del río Guadalora	R-T6	<0,23	<0,45	<0,23	<0,022	<0,022	<0,022	<0,022	<0,045	<0,01	<0,0050
gv27r	GVREF017BIO	Río Genil. Primer puente sobre el río	R-T11	<0,30	<0,59	<0,30	<0,029	<0,029	<0,029	<0,029	<0,059	<0,01	<0,005
ju24r	JU05920001	Río Lucena: Cabecera - E. Alcora	R-T9	<0,24	<0,48	<0,24	<0,023	<0,023	<0,023	<0,023	<0,048	<0,01	<0,0050
ms15r	MI085/ NO02280013	Bibey aguas arriba de Porto	R-T27	<0,25	<0,48	<0,25	<0,024	<0,024	<0,024	<0,024	<0,048	<0,01	<0,005
se14r	TUS1	Río Tus. Arroyo de la Fuente del Tejo. El Molinete	R-T12	<0,24	<0,48	<0,24	<0,023	<0,023	<0,023	<0,023	<0,048	<0,01	<0,005
ta10r	TA53901B01	Peralejos de las Truchas - Tajo	R-T12	<0,25	<0,48	<0,25	<0,024	<0,024	<0,024	<0,024	<0,049	<0,01	<0,0050
ta21r	TA57809B04	Arenas de San Pedro - Arbillas	R-T24	<0,28	<0,54	<0,28	<0,027	<0,027	<0,027	<0,027	<0,054	<0,01	<0,005

Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) en biota

El manual del ICP Waters (Skjelkvåle 2010) indica que para estudiar la presencia de COPs en biota es recomendable analizar las concentraciones en especies de peces ecológicamente distintos. Así, recomienda que, en la medida de lo posible, se capturen y analicen muestras de peces piscívoros y bentónicos, aunque esto depende de la tipología de río muestreada. Este manual también indica que las especies de peces muestreadas han de ser consistentes a lo largo del estudio. No obstante, la península ibérica tiene un bajo número de especies en cada cuenca (a veces solo una), lo que a menudo impide muestrear especies con ecologías diferentes (Doadrio 2002; García-Berthou *et al.* 2016). Este territorio también tiene un alto grado de endemicidad, lo que dificulta muestrear la misma especie a lo largo de todo el país (Doadrio 2002; García-Berthou *et al.* 2016). Además, es necesario obtener una muestra mínima en peso fresco (20-250 g) para poder obtener todas las réplicas necesarias en el proceso de análisis, que no siempre fue posible durante los muestreos realizados.

De los 15 puntos de la red, sólo en 10 se obtuvieron capturas suficientes para el análisis de COPs. Aunque la especie dominante fue la trucha común (*Salmo trutta*), no fue posible muestrear siempre la misma especie a causa de su distribución geográfica restringida. En du31r en la cuenca del Duero, la especie analizada fue la boga del Duero (*Pseudochondrostoma duriense*), mientras que, en el ju24r, en la demarcación hidrográfica del Júcar, la especie capturada fue el barbo Mediterráneo (*Luciobarbus guiraonis*). En la Tabla 14 se enumeran las especies utilizadas en cada punto.

Tabla 14. Especies piscícolas utilizadas para el análisis de COPs en biota.

Código REFCON	Código punto	Río	Especie
cn33r	PU001/NO00310016	Arroyo de Nueva	*Salmo trutta*
cn61r	DC008	Río Duje I	seco (2020); sin capturas (2021)
cn62r	NAL060	Río del Alba	*Salmo trutta*
cn63r	URU004	Río Álama junto a confluencia con río Añarbe	*Salmo trutta*
du10r	DU01630003	Arroyo del Rebedul	seco (2020); sin capturas (2021)
du31r	DU05260001	Río Agadón aguas arriba Monsagro	*Pseudochondrostoma duriense*
eb05r	EB00000539/EB0539-BIO	Río Aurín	*Salmo trutta*
eb40r	EB00001128/EB2211-BIO	Río Vellos	*Salmo trutta*
gv13r	GV09210003	Tramo bajo del río Guadalora	sin capturas
gv27r	GVREF017BIO	Río Genil. Primer puente sobre el río	*Salmo trutta*
ju24r	JU05920001	Río Lucena: Cabecera - E. Alcora	*Luciobarbus guiraonis*
ms15r	MI085/NO02280013	Bibey aguas arriba de Porto	*Salmo trutta*
se14r	TUS1	Río Tus. Arroyo de la Fuente del Tejo. El Molinete	*Salmo trutta*
ta10r	TA53901B01	Peralejos de las Truchas - Tajo	muestra insuficiente
ta21r	TA57809B04	Arenas de San Pedro - Arbillas	sin capturas (2020); muestra insuficiente (2021)

Igual que sucedió con los COPs en muestras de agua, tampoco se detectó ninguna de estas substancias en el tejido muscular de los peces analizados (Tabla 15-Tabla 17). Por ello no se consideró necesario hacer un seguimiento de estas substancias en los puntos de esta red usando la matriz "biota".

En general, la bioacumulación de este tipo de compuestos suele ser más acusada en tramos aguas abajo de grandes vertidos (e.g. municipios fuertemente industriales) (Carrasco *et al.* 2011; Eljarrat *et al.* 2004, 2005; Pignotti *et al.* 2017). Así, si bien la localización de los tramos permite eliminar la influencia de vertidos puntuales, la localización de los tramos de estudio en zonas de cabecera y alejadas de grandes núcleos industriales desalienta la concentración de este tipo de contaminantes en aguas (ver apartado correspondiente) y biota, como así corroboran los resultados obtenidos.

Tabla 15. Resultados del análisis de policlorobifenilos (PCBs) en biota. Todas las muestras presentaron concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica utilizada. Las celdas vacías corresponden a ríos sin muestra (secos o sin capturas)

Código REFCON	Código punto	Río	Tipo	PCBs (µg/kg)						
				Congénere 28	Congénere 52	Congénere 101	Congénere 118	Congénere 138	Congénere 153	Congénere 180
cn33r	PU001/ NO00310016	Arroyo de Nueva	R-T30	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
cn61r	DC008	Río Duje I	R-T26	-	-	-	-	-	-	-
cn62r	NAL060	Río del Alba	R-T21	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
cn63r	URU004	Río Álama junto a confluencia con río Añarbe	R-T23	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
du10r	DU01630003	Arroyo del Rebedul	R-T4	-	-	-	-	-	-	-
du31r	DU05260001	Río Agadón aguas arriba Monsagro	R-T11	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
eb05r	EB00000539/ EB0539-BIO	Río Aurín	R-T26	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
eb40r	EB00001128/ EB2211-BIO	Río Vellos	R-T27	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
gv13r	GV09210003	Tramo bajo del río Guadalora	R-T6	-	-	-	-	-	-	-
gv27r	GVREF017BIO	Río Genil. Primer puente sobre el río	R-T11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
ju24r	JU05920001	Río Lucena: Cabecera - E. Alcora	R-T9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
ms15r	MI085/ NO02280013	Bibey aguas arriba de Porto	R-T27	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
se14r	TUS1	Río Tus. Arroyo de la Fuente del Tejo. El Molinete	R-T12	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
ta10r	TA53901B01	Peralejos de las Truchas - Tajo	R-T12	-	-	-	-	-	-	-
ta21r	TA57809B04	Arenas de San Pedro - Arbillas	R-T24	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 16. Resultados del análisis de Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAHs) en biota. Todas las muestras presentaron concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica utilizada. Las celdas vacías corresponden a ríos sin muestra (secos o sin capturas)

Código REFCON	Código punto	Río	Tipo	PAH (µg/kg)							
				fluoreno	fluoranteno	pireno	benzo-(b)-fluoranteno	benzo-(k)-fluoranteno	benzo-(a)-pireno	indeno-(1,2,3-c,d)-pireno	benzo-(g,h,i,)-perileno
cn33r	PU001/ NO00310016	Arroyo de Nueva	R-T30	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
cn61r	DC008	Río Duje I	R-T26	-	-	-	-	-	-	-	-
cn62r	NAL060	Río del Alba	R-T21	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
cn63r	URU004	Río Álama junto a confluencia con río Añarbe	R-T23	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
du10r	DU01630003	Arroyo del Rebedul	R-T4	-	-	-	-	-	-	-	-
du31r	DU05260001	Río Agadón aguas arriba Monsagro	R-T11	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
eb05r	EB00000539/ EB0539-BIO	Río Aurín	R-T26	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
eb40r	EB00001128/ EB2211-BIO	Río Vellos	R-T27	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
gv13r	GV09210003	Tramo bajo del río Guadalora	R-T6	-	-	-	-	-	-	-	-
gv27r	GVREF017BIO	Río Genil. Primer puente sobre el río	R-T11	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
ju24r	JU05920001	Río Lucena: Cabecera - E. Alcora	R-T9	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
ms15r	MI085/ NO02280013	Bibey aguas arriba de Porto	R-T27	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0
se14r	TUS1	Río Tus. Arroyo de la Fuente del Tejo. El Molinete	R-T12	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
ta10r	TA53901B01	Peralejos de las Truchas - Tajo	R-T12	-	-	-	-	-	-	-	-
ta21r	TA57809B04	Arenas de San Pedro - Arbillas	R-T24	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabla 17. Resultados del análisis de compuestos semivolátiles en biota. Todas las muestras presentaron concentraciones inferiores al límite de detección de la técnica utilizada. Las celdas vacías corresponden a ríos sin muestra (secos o sin capturas)

Código REFCON	Código punto	Río	Tipo	Compuestos semivolátiles (µg/kg)							
				alfa-HCH	beta-HCH	Hexaclorobenceno	delta-HCH	gamma-HCH	p,p'-DDD	p,p'-DDE	Pentaclorobenceno
cn33r	PU001/ NO000310016	Arroyo de Nueva	R-T30	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
cn61r	DC008	Río Duje I	R-T26	-	-	-	-	-	-	-	-
cn62r	NAL060	Río del Alba	R-T21	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
cn63r	URU004	Río Álama junto a confluencia con río Añarbe	R-T23	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
du10r	DU01630003	Arroyo del Rebedul	R-T4	-	-	-	-	-	-	-	-
du31r	DU05260001	Río Agadón aguas arriba Monsagro	R-T11	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
eb05r	EB00000539/ EB0539-BIO	Río Aurín	R-T26	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
eb40r	EB00001128/ EB2211-BIO	Río Vellos	R-T27	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
gv13r	GV09210003	Tramo bajo del río Guadalora	R-T6	-	-	-	-	-	-	-	-
gv27r	GVREF017BIO	Río Genil. Primer puente sobre el río	R-T11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
ju24r	JU05920001	Río Lucena: Cabecera - E. Alcora	R-T9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
ms15r	MI085/ NO02280013	Bibey aguas arriba de Porto	R-T27	<1	<1	<1,0	<1	<1	<1	<1	<1
se14r	TUS1	Río Tus. Arroyo de la Fuente del Tejo. El Molinete	R-T12	<1,0	<1,0	<1	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
ta10r	TA53901B01	Peralejos de las Truchas - Tajo	R-T12	-	-	-	-	-	-	-	-
ta21r	TA57809B04	Arenas de San Pedro - Arbillas	R-T24	-	-	-	-	-	-	-	-

7.3.3. Metales tóxicos

Concentración de mercurio (Hg) en biota

Como se puede observar en la Tabla 18, no todos los años se pudo realizar el seguimiento del mercurio en biota en todos los puntos de la red NEC. De hecho, en 3 de los tramos (cn61r, río Duje; du10r, arroyo del Rebedul y gv13r, río Guadalora), no se pudo llevar a cabo este análisis en ninguna campaña por encontrarse secos o por haber obtenido una cantidad de muestra inferior a la necesaria para el método analítico.

En cuanto a las especies utilizadas, en la mayoría de los tramos se capturó trucha común (*Salmo trutta*), pero hubo excepciones. En el río Lucena (ju24r) se analizó el barbo mediterráneo (*Luciobarbus guiraonis*) en 2020 y el barbo colirrojo (*Barbus haasi*) entre los años 2021 y 2023. Así mismo, en el río Aurín, en la cuenca del Ebro (eb05r), la especie analizada también fue el barbo colirrojo (*Barbus haasi*) los años 2022 y 2023, mientras que en el río Agadón de la cuenca del Duero (du31r) se analizó la boga del Duero (*Pseudochondrostoma duriense*) en 2020. En todas las muestras analizadas (n=38) a excepción de la del

río Vellos (eb40r) en 2023, se encontró mercurio. La concentración media de mercurio en truchas (n=31) y en el barbo mediterráneo (n=1) fue de 0.05 mg/kg, mientras que el promedio de concentración en el barbo colirrojo (n=5) fue de 0.06 mg/kg y para la boga del Duero (n=1) fue de 0.07 mg/kg.

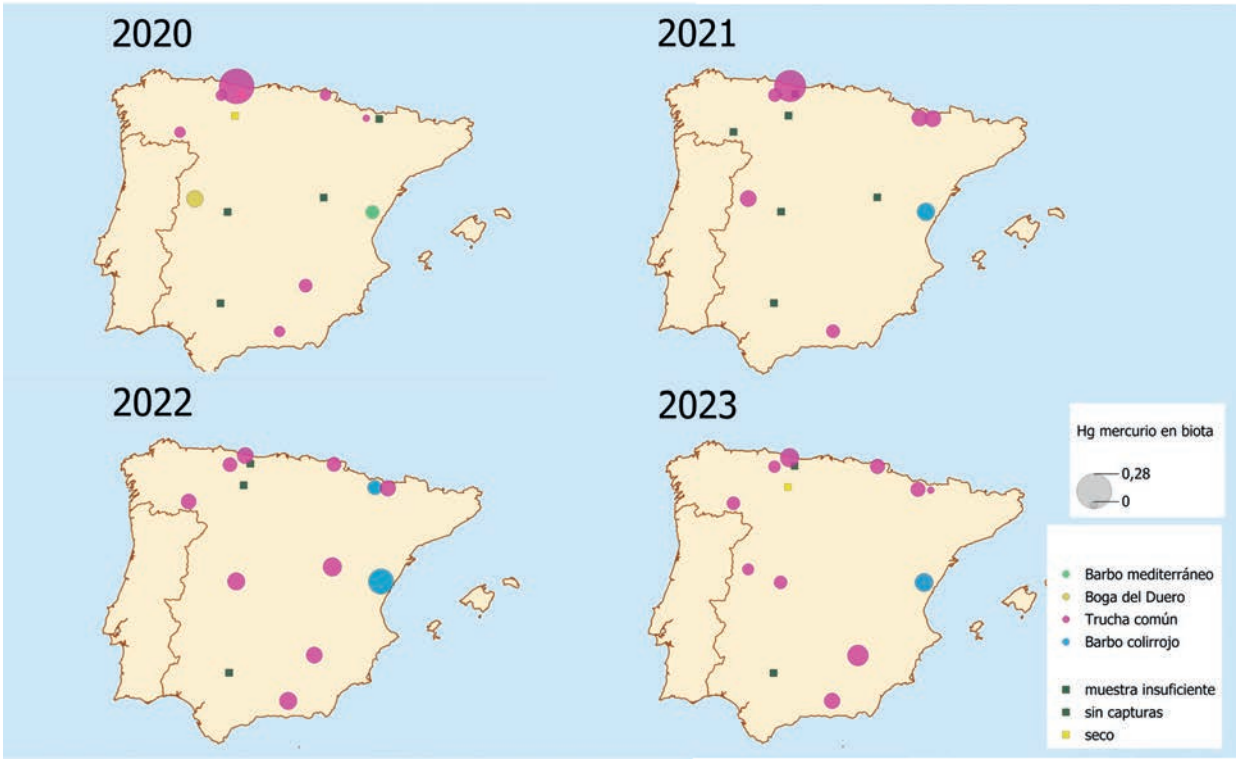
Las Normas de Calidad Ambiental (NCA) del RD 817/2015 establecen una concentración máxima de 0.02 mg/kg de peso húmedo para el mercurio en biota. De este modo, la mayoría de las muestras recolectadas (81.6%) mostraron concentraciones superiores a las recomendadas. Cabe destacar el caso del arroyo de Nueva, en las cuencas del norte (cn33r), donde se encontraron en 2020 concentraciones de mercurio en trucha 14 veces por encima del límite máximo recomendado (0.28 mg/kg). No obstante, estos valores continúan siendo claramente inferiores a los observados en estudios previos llevados a cabo en el Ebro, donde estas alcanzaron valores de 0.75 mg/kg (Carrasco *et al.* 2011). Por el contrario, estudios en las tablas de Daimiel mostraron valores similares a los obtenidos en el presente trabajo (Fernández-Trujillo *et al.* 2021).

Tabla 18. Resultados del análisis de mercurio en biota.

Cod REFCON	Código punto	Mercurio (mg/kg)				Especie
		2020	2021	2022	2023	
cn33r	PU001/ NO00310016	0,28 ± 0,08	0,22 ± 0,06	0,04 ± 0,01	0,062	*Salmo trutta*
cn61r	DC008	seco	0 peces	0 peces	0 peces	
cn62r	NAL060	0,04 ± 0,01	0,019 ± 0,005	0,026 ± 0,007	0,014	*Salmo trutta*
cn63r	URU004	0,04 ± 0,01	-	0,026 ± 0,007	0,030	*Salmo trutta*
du10r	DU01630003	seco	0 peces	muestra insuficiente	Seco	
du31r	DU05260001	0,07 ± 0,02	0,04 ± 0,01	muestra insuficiente	0,012	*Pseudochondrostoma duriense* en 2020 y *Salmo trutta* en 2021 y 2023
eb05r	EB00000539/ EB0539-BIO	0,032 ± 0,009	0,04 ± 0,01	0,027 ± 0,008	0,029	*Salmo trutta* en 2020 y 2021 y *Barbus haasi* en 2022 y 2023
eb40r	EB00001128/ EB2211-BIO	sin capturas	0,04 ± 0,01	0,036 ± 0,010	0	*Salmo trutta*
gv13r	GV09210003	sin capturas	muestra insuficiente	muestra insuficiente	0 peces	
gv27r	GVREF017BIO	0,04 ± 0,01	0,021 ± 0,006	0,05 ± 0,01	0,038	*Salmo trutta*
ju24r	JU05920001	0,05 ± 0,01	0,050 ± 0,010	0,13 ± 0,04	0,056	*Luciobarbus guiraonis* en 2020 y *Barbus haasi* en 2021, 2022 y 2023
ms15r	MI085/ NO02280013	0,04 ± 0,01	0 peces	0,032 ± 0,009	0,020	*Salmo trutta*
se14r	TUS1	0,05 ± 0,01	-	0,04 ± 0,01	0,084	*Salmo trutta*
ta10r	TA53901B01	muestra insuficiente	muestra insuficiente	0,06 ± 0,02	muestra insuficiente	*Salmo trutta*
ta21r	TA57809B04	sin capturas	muestra insuficiente	0,05 ± 0,02	0,020	*Salmo trutta*

Como ha sido indicado anteriormente, las concentraciones de mercurio observadas en los individuos de trucha común capturados en 2020 y 2021 en el tramo cn33r (cuencas del norte) y la encontrada en los barbos colirrojos capturados en 2023 en ju24r (cuenca del Júcar), fueron muy superiores a las observadas en el resto de tramos monitorizados (0,28 mg/kg, 0,22 mg/kg y 0,13 mg/kg respectivamente). Por lo demás, la distribución espacial de las concentraciones de mercurio en biota no mostró un patrón claro (Figura 27).

Figura 26. Concentración de mercurio (Hg) en los peces muestreados en la red de seguimiento de la contaminación atmosférica en masas de agua de tipo río (National Emissions Ceiling - NEC.



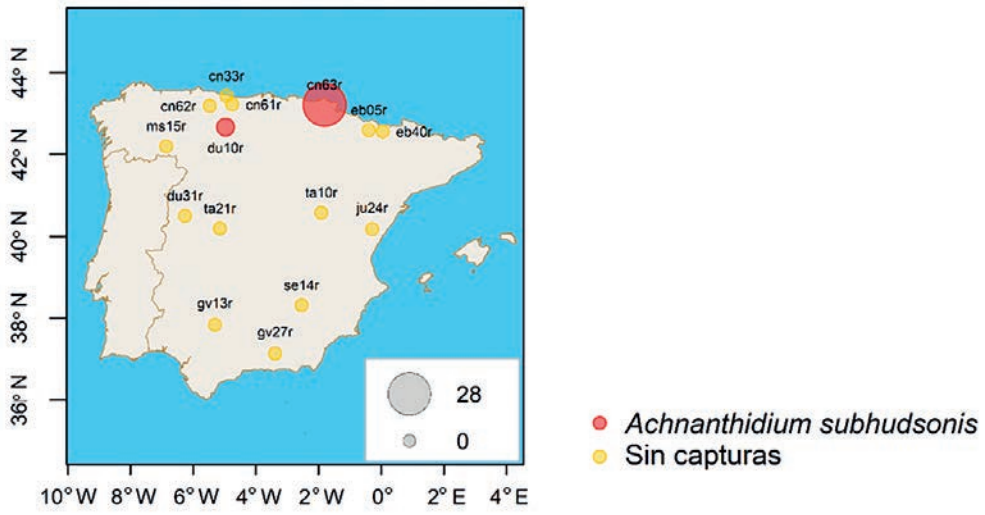
7.4. Especies exóticas

Diatomeas

Para clasificar las muestras de diatomeas como exóticas y/o invasoras se consultaron distintas fuentes. La fuente principal, por su facilidad de acceso, fue el Inventaire National Du Patrimoine Naturel (Inventario Nacional Del Patrimonio Natural). Esta base de datos de acceso público indica el origen de las especies comprendidas en el inventario (INPN). Dada la cercanía de la Francia continental, y la capacidad de dispersión de estos organismos, cuando una especie apareció clasificada como nativa en Francia fue considerada nativa en España. Cuando el origen era incierto o la especie no estaba comprendida en este inventario se consultaron distintas fuentes bibliográficas para dilucidar el origen más probable de cada especie en cuestión (Blanco Lanza *et al.* 2011; Coste and Ector 2000; Lerín 2011). No obstante, cabe destacar que el origen de una especie no necesariamente se correlaciona con su impacto en el medio (Blackburn *et al.* 2014). En este sentido, el caso más paradigmático puede ser el del moco de roca (*Didymosphenia geminata*), pues esta especies está catalogada como invasora pero es muy probablemente originaria del continente Europeo (Taylor and Bothwell 2014). En este tipo de casos, la especie se consideró invasora por sus efectos negativos en los ecosistemas acuáticos.

De las 247 especies (26725 valvas) de diatomeas observadas en la red NEC, una especie puede considerarse exótica en el continente europeo: *Achnanthidium subhudsonis* (Hustedt) H. Kobasayi 2006 (Coste and Ector 2000; Falasco and Bona 2013). Esta especie fue encontrada en dos puntos: el cn63r en la cuenca del Cantábrico (28 valvas) y el du10r en la cuenca del Duero (3 valvas) (Figura 28). No obstante, la abundancia relativa de la especie fue baja en comparación con el resto de diatomeas encontradas en estos puntos (1,7% y 0,2% respectivamente).

Figura 27. Número de valvas de la diatomea exótica Achnanthidium subhudsonis observada en las muestras tomadas en la red NEC (National Emissions Ceiling) entre 2019 y 2023.

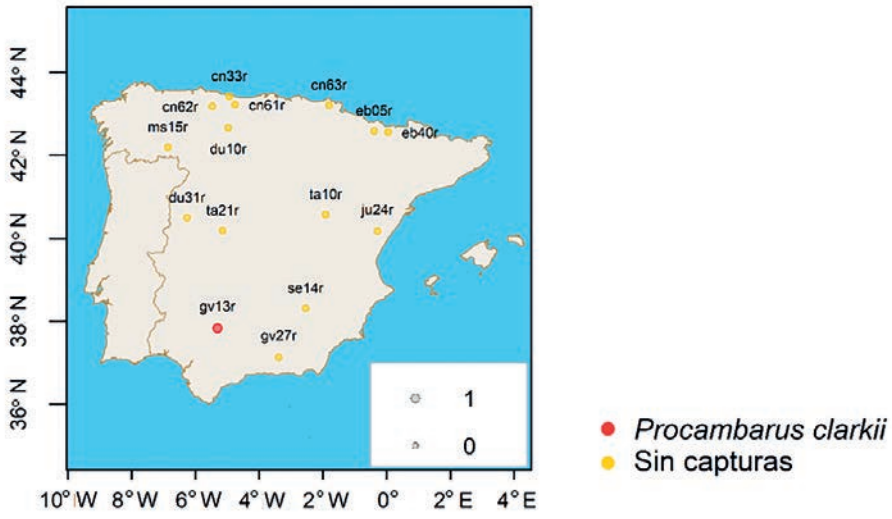


Macroinvertebrados

Las muestras de macroinvertebrados bentónicos se clasificaron a nivel de familia y, solo ocasionalmente, a nivel de género. Esta resolución taxonómica en algunas ocasiones no permite discernir entre el origen nativo y exótico de los individuos observados, pues existen especies en ambos grupos. Por tanto, se estudió la presencia de diversas especies que tienen un gran impacto en los ecosistemas acuáticos. En particular, se estudió la presencia (y abundancia) de cangrejo de río americano *Procambarus clarkii* (e.g. Cruz *et al.* 2006) y el cangrejo señal *Pacifastacus leniusculus* (e.g. Vedia and Miranda 2013; Fořt *et al.* 2019) y la almeja asiática *Corbicula fluminea* (e.g. Novais *et al.* 2017; Ferreira-Rodriguez *et al.* 2019) y el mejillón cebra *Dreissena polymorpha* (e.g. Lalaguna and Marco 2008).

La única especie alóctona detectada en la red fue el cangrejo americano (*Procambarus clarkii*), del que se encontró un individuo en un solo punto, el gv13r en la cuenca del Guadalquivir en el año 2019 (Figura 29). En el 2021, en cambio, no se capturó ningún individuo, pero se observaron señales de presencia de esta especie en el mismo punto y así se dejó anotado en la hoja de campo.

Figura 28. Número de individuos de macroinvertebrados bentónicos exóticos encontrados en las muestras tomadas en la red NEC (National Emissions Ceiling) entre 2019 y 2023.



Ictiofauna

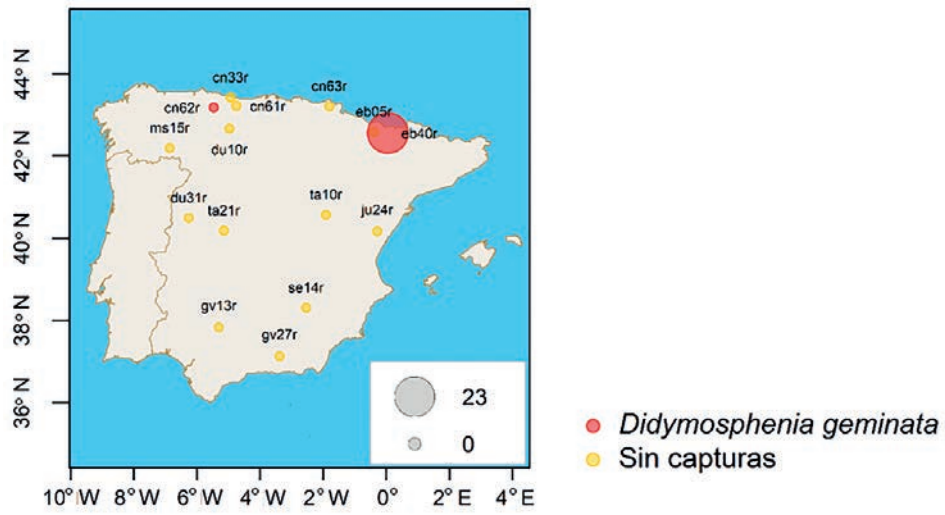
Dada su relativa simplicidad, para la determinación del origen de las especies de ictiofauna se utilizó la información comprendida en la literatura (Doadrio 2002) y en recientes publicaciones que resumen las especies animales introducidas en el estado español (e.g. Muñoz-Mas and García-Berthou 2021).

No se detectó ningún individuo de especies piscícolas alóctonas en ninguno de los puntos de la red en el periodo 2019-2023.

Macrófitos

Para este grupo taxonómico solo se detectó una especie exótica: el moco de roca (*Didymosphenia geminata*). Se trata de una diatomea que forma grandes agrupaciones de células que dan lugar a su forma macroscópica con aspecto de macroalga. Este taxón no se detectó en las muestras de diatomeas obtenidas por raspado de superficies, pero sí en el análisis visual realizado durante el muestreo de macrófitos. Se detectó una presencia residual en el tramo cn62r el año 2022 (0,01% de cobertura) y presencia continua en el tramo eb40r durante todo el periodo con un máximo el año 2021 (23% de cobertura) (Figura 30).

Figura 29. Máximo porcentaje de cobertura de macrófitos exóticos encontrados en las muestras tomadas en la red NEC (National Emissions Ceiling) entre 2019 y 2023.



7.5. Índices biológicos

Como se ha indicado anteriormente, en la red NEC (National Emissions Ceiling) se han realizado muestreos biológicos para determinar el estado ecológico según diversos índices basados en las comunidades bióticas: IPS-2013 (basado en diatomeas), EFI+ (ictiofauna), IBMR (macrófitos) y IBMWP, iMMITT, METI (basados en macroinverterbados).

Los resultados indican que la mayoría de los tramos, para los que se pudieron calcular estos índices y existen umbrales definidos en el RD 817/2015, se clasifican con un estado ecológico entre muy bueno y bueno (Tabla 19). Solo en un punto se obtuvo la calificación de deficiente del estado ecológico: du10r en Arroyo del Rebedul en la cuenca del Duero para el índice EFI+ en 2022 y el IBMR en 2023. Y, en ocho tramos se obtuvieron clases de estado moderadas: el tramo cn33r en el Arroyo de Nueva (confederación hidrográfica del Cantábrico), el tramo du31r en Río Agadón (cuenca del Duero) y el tramo gv13r en Río

Guadaloras (cuenca del Guadalquivir) para el índice EFI+, el tramo ju24r Nacimiento en Lucena del Cid (cuenca del Júcar) para el Índice de Poluo-Sensibilidad específica, y, por último, los tramos cn61r en el Río Duje, cn62r en el Río Alba, cn63r en el Río Añarbe (cuenca del Cantábrico) y el du10r en Arroyo del Rebedul (cuenca del Duero) para el elemento de calidad macroinvertebrados.

Por otro lado, la mayor parte de los resultados obtenidos para el EFI+ mostraron alguna incertidumbre debido a las limitaciones, ya conocidas, que tiene este índice.

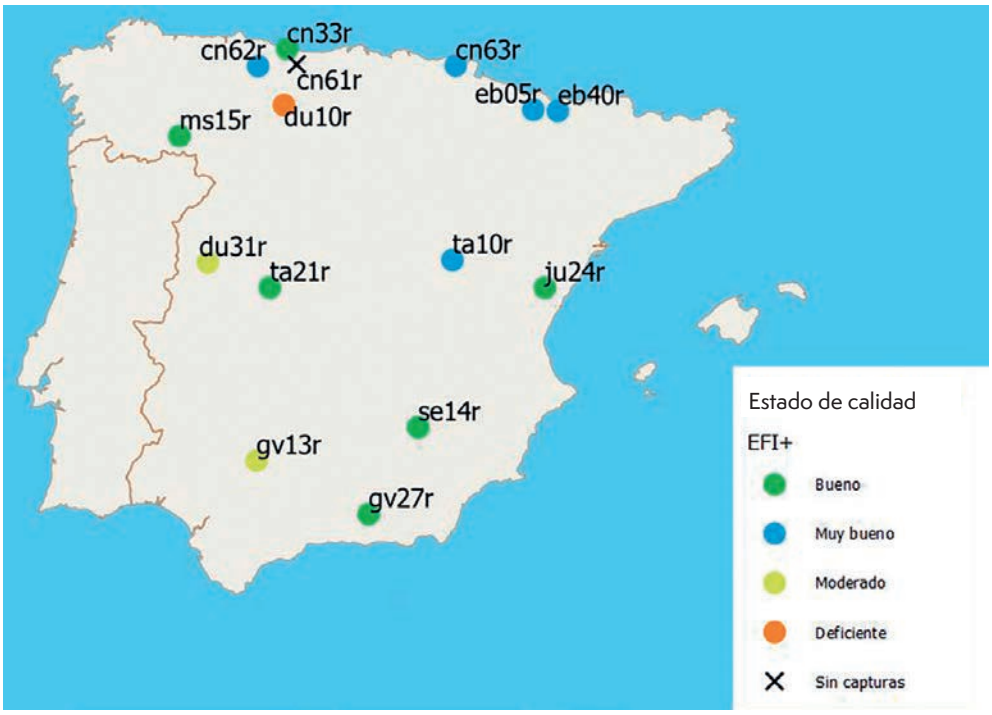
Igual que en el caso de la distribución espacial de la mayoría de los distintos compuestos químicos monitorizados, la evaluación del estado ecológico, en base a los índices bióticos, no presenta un patrón de distribución claro. Destacar los tramos cn33r y gv27r, donde las medianas de los resultados obtenidos para todo el periodo, en tres de los cuatros elementos de calidad estudiados, indican un estado de calidad inferior al "Muy Bueno".

Tabla 19. Valores de los índices y estados ecológicos por río y elemento de calidad según código de colores: Azul = "Muy Bueno"; Verde = Bueno; Amarillo = "Moderado"; Naranja = "Deficiente"; Rojo = "Malo. Para la ictiofauna, (*) indica incertidumbre del EFI+ asociada a baja riqueza de especies; (†) incertidumbre por baja densidad de individuos y (º) indica posible error de clasificación de tipo de río (ciprinícola o salmonícola).

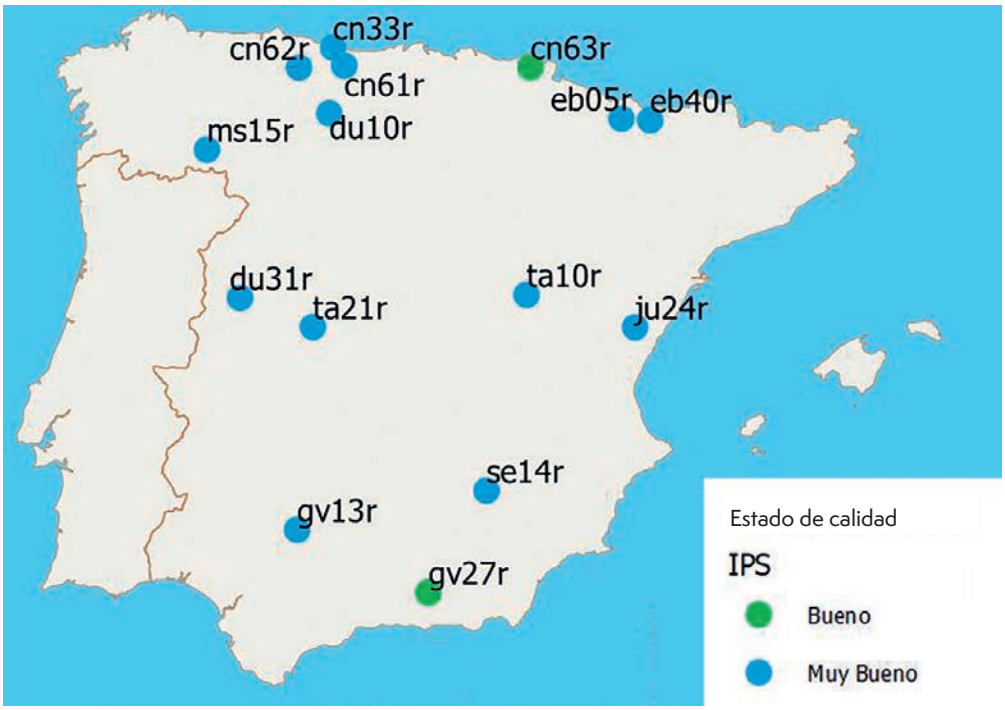
				Diatomeas					Peces				
				IPS-2013					EFI+				
Punto	Código Oficial	Río	Tipo	2019	2020	2021	2022	2023	2019	2020	2021	2022	2023
cn33r	PU001/ NO00310016	Arroyo de Nueva	R-T30	14,4	15,8	16,4	16,8	18,4	0,802	0,841	0,81	0,702	0,788
cn61r	DC008	Río Duje	R-T26		-	18,8	19,9	16,5		-	Sin capturas	Sin capturas	sin capturas
cn62r	NAL060	Rio del Alba	R-T21		-	18,1	19,3	19,8		*0,942	*0,942	0,871*	0,922*
cn63r	URU004	Río Añarbe	R-T23		18,2	17,5	19,3	15,8		*0,899	-	0,881	0,919
du10r	DU01630003	Rebedul en Canalejas	R-T04		19,4	19,3	15,5	18,2		-	Sin capturas	0,5*†	
du31r	DU05260001	Río Agadón Aguas arriba Monsagro	R-T11		19,9	19,2	20	19,8		0,676	0,65	0,676	0,65
eb05r	EB00000539/ EB0539-BIO	Aurin en Isín	R-T26	17	19,1	19,2	19,2	19,2	0,942	0,959	0,991	0,99	0,988
eb40r	EB00001128/ EB2211-BIO	Río Vellos	R-T27		19	19,7	19,7	19,3		-	*0,975	0,963*	0,96*
gv13r	GV09210003	Río Guadaloras en segundo cruce CO-140	R-T06	18,8	14,6	14,6	13,5	16,9		Sin capturas	Sin capturas	0,612*†	sin capturas
gv27r	GVREF017BIO	Río Genil en el primer puente sobre el río	R-T11	17,3	18,5	16,2	14,7	17,3	º†*0,774	º†*0,755	*†º0,755	0,775*†º	0,774*†º
ju24r	JU05920001	Nacimiento en Lucena del Cid	R-T09		17,7	18,3	18,2	17,5		*0,782	*0,782	0,78*†	0,78*
ms15r	MI085/ NO02280013	Bibey aguas arriba de Porto	R-T27	18,4	19,6	19,5	19,9	19,9	†*0,861	†*0,913	Sin capturas	0,866*†	0,854*
se14r	TUS1	Río Tus. Arroyo de la Fuente del Tejo. El Molinete	R-T12		19,4	18,3	19	17,7		º †*0,787	*†º0,788	0,783*†º	0,784*†º
ta10r	TA53901B01	Tajo en Peralejos de las Truchas	R-T12	18,5	18,1	18,2	18,6	18		†*0,953	*†0,953	0,987*†	1*†
ta21r	TA57809B04	Arbillas en Arenas de San Pedro	R-T24	17,8	19,1	19,3	19,2	19,1		Sin capturas	*†º0,796	0,816*†º	0,817*†º

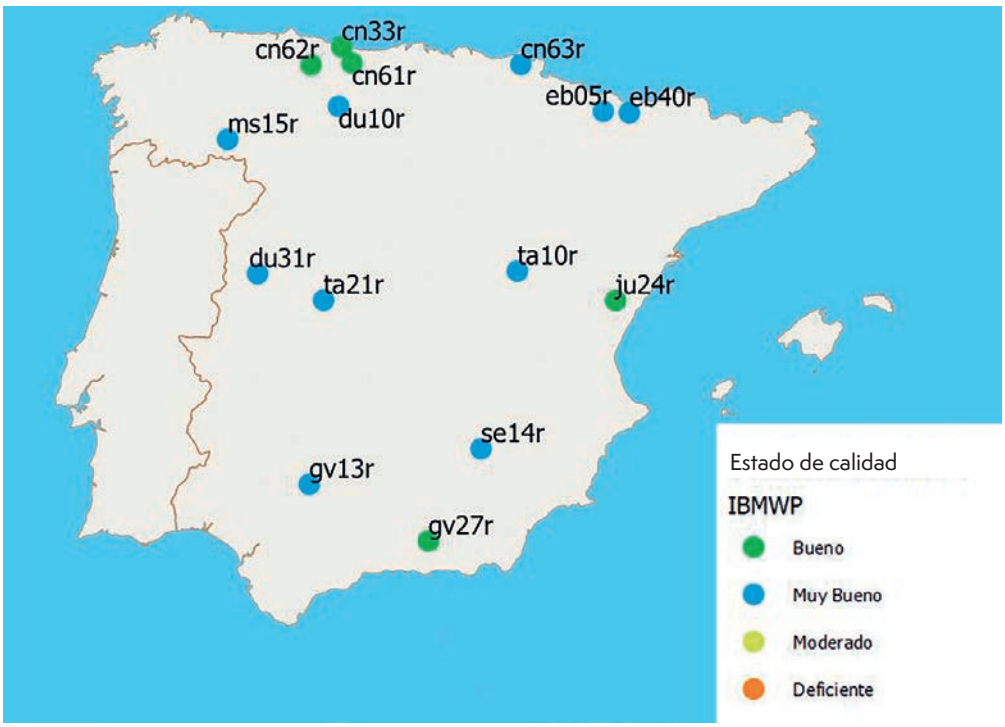
	Macrófitos					Macroinvertebrados			Macroinvertebrados			Macroinvertebrados			Macroinvertebrados			Macroinvertebrados		
	IBMR-2015					IBMWP	IMMIT	METI	IBMWP	IMMIT	METI	IBMWP	IMMIT	METI	IBMWP	IMMIT	METI	IBMWP	IMMIT	METI
	2019	2020	2021	2022	2023	2019			2020			2021			2022			2023		
	15,47	15,65	14,4	11,93	12,04	284	1,13	8,69	255	1,08	7,55	178	0,93	7,85	169	0,91	7,38	193	0,97	6,32
		-	14,5	10,11	14,4				-	-	-	134	0,92	-	112	0,86		96	0,75	
		-	13,8	12,6	12,7				-	-	-	213	1,04	5,72	150	0,86	4,92	206	0,99	4
		15,00	15,23	15,41					241	1,08	6,96	222	1,05	6,01	160	0,92	5,78	211	1	4,03
		-	13,8	14,4	6,00				152	0,88	-	176	0,85	-	80	0,61		97	0,75	
		13,8	13,9	13,6	13,7				279	1,16	-	302	1,21	-	247	1,15		228	1,05	
	16	14	15,2	16,1		182	1,02		187	1	-	191	0,97	-	118	0,79		123	0,82	
		13,9	14,2	14,2	14,5				180	0,99	-	168	0,96	-	137	0,90		136	0,87	
	13,4	12,7	12,7	13		160	1,07		154	1,06	-	159	1,13	-	117	1,04		121	1,01	
	12,2	15	15	14,8		120	0,87		151	0,97	-	182	1	-	114	0,86		110	0,83	
		14,2	14,8	15,5					177	0,86	-	220	1,01	-	134	0,82		101	0,69	
	13,1	13,7	12,5	11,8	12,4	243	1,12		278	1,19	-	228	1,05	-	229	1,02		205	1	
		15,8	16,4	16,5					255	1,17	-	242	1,18	-	206	1,12		168	0,98	
	16,2	16,4	16,6	15,9		278	1,29		294	1,26	-	270	1,21	-	168	1,03		196	1,11	
	12,6	13	13,7	14,3		303	1,37		302	1,31	-	285	1,29	-	221	1,21		260	1,23	

Figura 30. Mapas de los estados de ecológicos por índice (calculados a partir de las medianas de los resultados obtenidos durante el periodo 2019-2023).






cn33r
cn62r
cn63r
cn61r
eb05r
eb40r
ms15r
du10r
du31r
ta10r
ta21r
ju24r
se14r
gv13r
gv27r
Estado de calidad
IPS
Bueno
Muy Bueno


cn33r
cn62r
cn63r
cn61r
eb05r
eb40r
ms15r
du10r
du31r
ta10r
ta21r
ju24r
se14r
gv13r
gv27r
Estado de calidad
IBMWP
Bueno
Muy Bueno
Moderado
Deficiente

o

8.1. Conclusiones relativas a la red de seguimiento de lagos
8.2. Conclusiones relativas a la red de seguimiento de ríos



8. Conclusiones

El objetivo de esta red es estudiar un conjunto representativo de hábitats acuáticos para el establecimiento de un programa de seguimiento continuado a largo plazo que produzca un registro histórico de las variables que permita evaluar los efectos del depósito atmosférico en ecosistemas acuáticos.

Los resultados que se presentan en este informe se corresponden con los primeros 4 años de datos de una red que deberá mantenerse en el tiempo para generar una serie larga que permita detectar tendencias y obtener conclusiones.

Además de prolongarse en el tiempo, este estudio debe cotejarse con datos atmosféricos. Mediante mediciones paralelas de la composición y cantidad del depósito húmedo y seco, y datos fisicoquímicos y biológicos de los ecosistemas dulceacuícolas, se podrá discernir qué fracción de la respuesta se atribuye al fenómeno del depósito atmosférico y cuál a otros factores (conocidos o no).

Una vez se disponga de esta información, se podrán sacar conclusiones robustas sobre los efectos de la acidificación o eutrofización de origen atmosférico sobre los hábitats acuáticos.

8.1. Conclusiones relativas a la red de seguimiento de lagos

- La litología calcárea de una gran proporción del territorio peninsular se caracteriza por presentar una elevada capacidad neutralizadora de la **acidez**, lo que amortiguaría los efectos del depósito atmosférico acidificante si se diese. Todos los lagos situados en estas zonas presentan pHs ligeramente alcalinos, tal como es esperable por su naturaleza. Los lagos de la zona silícea peninsular muestran pHs neutros, sin signos de acidificación, con excepción de la Laguna Fonda, para la que se propone estudiar particularmente el origen de su acidez.
- No hay motivos para pensar que el depósito atmosférico esté produciendo **eutrofización** (enriquecimiento de formas de nitrógeno o fósforo) de procedencia atmosférica en ninguno de los sistemas. En algunos puntos, como los Estanyols del Pla dels Estanyets, los valores de fósforo sí son elevados, al igual que los de sulfatos, y debería estudiarse el origen, ya que la naturaleza de los datos recabados no permite aislar la causa de dicho enriquecimiento.
- En ningún lago de la red se detectó ninguno de los **compuestos orgánicos persistentes** monitorizados.
- El **fitoplancton** puede servir para el seguimiento de fenómenos de acidificación por medio de las diatomeas y para fenómenos de eutrofización por medio del estudio de la composición de la comunidad. Actualmente no se observan cambios.
- El análisis de posibles cambios en la comunidad de **macrófitos** de los sitios estudiados puede servir para detectar acidificación o eutrofización causadas por depósito atmosférico. El estudio debe

enfocarse en analizar la aparición y abundancia de especies tolerantes o indicadoras de eutrofia o acidificación, así como en la desaparición y abundancia de especies sensibles a estos fenómenos. Actualmente no se observan cambios.

- Los **invertebrados bentónicos** también pueden servir para el seguimiento de fenómenos de acidificación y/o eutrofización mediante el estudio de cambios en la composición de la comunidad, aparición de especies tolerantes o desaparición de especies sensibles a estos fenómenos. Actualmente no se observan cambios.

8.2. Conclusiones relativas a la red de seguimiento de ríos

En relación con los parámetros seleccionados para detectar una posible afección por **acidificación**, en las masas de agua seleccionadas, se ha observado:

- Las series de pH mostraron dos grupos de puntos de magnitudes y evolución diferentes. Mientras que los puntos del primer grupo (generalmente en el este peninsular) mantuvieron un pH más alto y estable a lo largo del periodo, los del segundo grupo (mayormente en el oeste peninsular) mostraron menor pH y cierta tendencia decreciente.
- Tanto la dureza como la capacidad neutralizadora de la acidez mostraron dos grupos claramente diferenciados según fuesen tramos de aguas duras o blandas. El grupo de aguas duras ocupó la mitad oriental (suelos calizos y arcillosos del centro y este peninsulares) y el grupo de aguas blandas se ubicó en el tercio noroccidental de la península (suelos silíceos del oeste peninsular). Los tramos de aguas blandas mostraron gran estabilidad, mientras que los de aguas duras presentaron más variabilidad.
- La concentración de sulfatos (SO_4^{2-}) fue similar o inferior a la observada en otros estudio llevados a cabo en la península ibérica. No obstante, los tramos con mayores concentraciones medianas, que fueron el ju24r en la demarcación hidrográfica del Júcar y el ta10r en la cabecera del Tajo, mostraron cierta sincronía y deberán ser monitorizados en el futuro ya que ambos tramos están ubicados en el este peninsular. Por otro lado, destacaron grandes picos de concentración en el mes de agosto de 2023 correspondientes a los puntos de las cuencas del norte (cn33r, cn61r, cn62r, cn63r), muy cercanos entre ellos, que podrían estar indicando eventos puntuales de contaminación regional.

En cuanto a los parámetros seleccionados para determinar si se está produciendo **eutrofización**, se concluye que:

- Para los compuestos del nitrógeno, la mayoría de muestras del estudio no superaron el límite de detección del método de análisis. Sin embargo, se detectaron picos puntuales en sus concentraciones a lo largo del periodo de estudio de origen desconocido. En general, estos compuestos no mostraron patrones espaciales ni temporales claros.
- En todos los tramos se observaron concentraciones de fosfatos muy bajas (≤ 0,2 mg de PO_4^{3-}/l y 0.24 mg dePO_4^{3-}/l en gv13r). Así, el estado ecológico en base a este compuesto puede considerase como muy bueno.

El estudio de una posible **afección de la calidad de aguas por otras sustancias** (COPS y metales tóxicos) determina que:

- La concentración de Carbono Orgánico Disuelto (COD) mostró en general similitud y estabilidad entre tramos, a excepción de algunos valores puntuales especialmente altos que podrían corresponder a muestreos realizados después de periodos de lluvia intensa, como se ha observado en otros estudios.
- No se detectaron Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) ni en las muestras de agua ni en las de biota analizadas entre 2020 y 2021 ya que todas mostraron valores por debajo de los límites de detección.
- La mayoría de las muestras recolectadas mostraron concentraciones superiores a la Norma de Calidad Ambiental establecida para el mercurio. Cabe destacar las concentraciones de mercurio observadas en los individuos de trucha común capturados en 2020 y 2021 en el tramo cn33r (cuencas del norte) y la encontrada en los barbos colirrojos capturados en 2023 en ju24r (cuenca del Júcar), que fueron muy superiores a las observadas en el resto de tramos monitorizados.

Con objeto de evaluar globalmente posibles tendencias y efectos adversos de la contaminación atmosférica en las masas de agua, también se ha realizado un **análisis de los elementos de calidad biológicos con especial atención a la aparición de especies exóticas**. Como resultado de dicho análisis se ha observado que:

- La presencia de especies invasoras en los tramos de la red NEC fue prácticamente nula, encontrándose solo tres especies: las diatomeas *Achnanthidium subhudsonis* (Hustedt H. Kobasayi 2006), en los tramos cn63r (cuenca del Cantábrico) y du10r (cuenca del Duero), y la *Didymosphenia geminata*, en los tramos cn62r (cuenca del Cantábrico) y eb40r (cuenca del Ebro), y el macroinvertebrado *Procambarus clarkii*, en el punto gv13r (cuenca del Guadalquivir).
- La evaluación del estado ecológico, en base a los índices bióticos, no presenta un patrón de distribución claro. Destacan los tramos cn33r y gv27r, donde, en tres de los cuatros elementos de calidad estudiados, las medianas de los resultados obtenidos durante el periodo 2019-2023 indican un estado ecológico inferior al "Muy Bueno".

o



9. Bibliografía

Alekseev, Victor R, Maria R Miracle, Maria Sahuquillo, and Eduardo Vicente. 2021. "Redescription of Acanthocyclops Vernalis (Fischer, 1853) and Acanthocyclops Robustus (Sars, 1863) from Neotypes, with Special Reference to Their Distinction from Acanthocyclops Americanus (Marsh, 1892) and Its Invasion of Eurasia." *Limnetica* 40(1): 57–78.

Allan, Ian John *et al.* 2010. *RiverPOP 2009: Measuring Concentrations of Persistent Organic Pollutants and Trace Metals in Norwegian Rivers.* Oslo (Norway).

Almer, Brodde *et al.* 1974. "Effects of Acidification on Swedish Lakes." *Ambio;(Norway)* 3.

Almodóvar, A, G G Nicola, and B Elvira. 2006. "Spatial Variation in Brown Trout Production: The Role of Environmental Factors." *Transactions of the American Fisheries Society* 135(5): 1348–60.

Alonso, Miguel. 1996. 7 *Crustacea, Branchiopoda*. Editorial CSIC-CSIC Press.

Ashraf, Muhammad Aqeel. 2017. "Persistent Organic Pollutants (POPs): A Global Issue, a Global Challenge." *Environmental Science and Pollution Research* 24(5): 4223–27.

Austnes, Kari *et al.* 2018. "Regional Assessment of the Current Extent of Acidification of Surface Waters in Europe and North America." *NIVA-rapport*.

Beaune, David, Yann Sellier, Gilles Luquet, and Frédéric Grandjean. 2018. "Freshwater Acidification: An Example of an Endangered Crayfish Species Sensitive to PH." *Hydrobiologia* 813: 41–50.

Belenguer, V, F Martinez-Capel, A Masiá, and Y Picó. 2014. "Patterns of Presence and Concentration of Pesticides in Fish and Waters of the Júcar River (Eastern Spain)." *Journal of hazardous materials* 265: 271–79.

Blackburn, Tim M. *et al.* 2014. "A Unified Classification of Alien Species Based on the Magnitude of Their Environmental Impacts." *PLoS Biology* 12(5): e1001850.

Blanco Lanza, Saúl *et al.* 2011. *Guía de Las Diatomeas de La Cuenca Del Duero*. León (Spain): Confederación Hidrográfica del Duero.

Bledzki, Leszek A, and Jan Igor Rybak. 2016. *Freshwater Crustacean Zooplankton of Europe: Cladocera & Copepoda (Calanoida, Cyclopoida) Key to Species Identification, with Notes on Ecology, Distribution, Methods and Introduction to Data Analysis*. Springer.

Bos, Darren G, and Brian F Cumming. 2003. "Sedimentary Cladoceran Remains and Their Relationship to Nutrients and Other Limnological Variables in 53 Lakes from British Columbia, Canada." *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 60(10): 1177–89.

Brahney, Janice *et al.* 2015. "Is Atmospheric Phosphorus Pollution Altering Global Alpine Lake Stoichiometry?" *Global Biogeochemical Cycles* 29(9): 1369–83.

Branfireun, Brian A *et al.* 2020. "Mercury Cycling in Freshwater Systems - An Updated Conceptual Model." *Science of The Total Environment* 745: 140906.

Buccini, John. 2003. "The Development of a Global Treaty on Persistent Organic Pollutants (POPs)." *Persistent organic pollutants*: 13–30.

Butturini, Andrea, and Francesc Sabater. 2000. "Seasonal Variability of Dissolved Organic Carbon Ina Mediterranean Stream." *Biogeochemistry* 51: 303–21.

Camarero, Lluis, and Jordi Catalan. 2012. "Atmospheric Phosphorus Deposition May Cause Lakes to Revert from Phosphorus Limitation Back to Nitrogen Limitation." *Nature Communications* 3(1): 1118.

Carpenter, Stephen R, Stuart G Fisher, Nancy B Grimm, and James F Kitchell. 1992. "Global Change and Freshwater Ecosystems." *Annual review of ecology and systematics* 23(1): 119–39.

Carrasco, Luis *et al.* 2011. "Patterns of Mercury and Methylmercury Bioaccumulation in Fish Species Downstream of a Long-Term Mercury-Contaminated Site in the Lower Ebro River (NE Spain)." *Chemosphere* 84(11): 1642–49.

Chappuis, Eglantine, Ana Lumbreras, Enric Ballesteros, and Esperança Gacia. 2015. "Deleterious Interaction of Light Impairment and Organic Matter Enrichment on Isoetes Lacustris (Lycopodiophyta, Isoetales)." *Hydrobiologia* 760: 145–58.

Chételat, John, Joshua T. Ackerman, Collin A. Eagles-Smith, and Craig E. Hebert. 2020. "Methylmercury Exposure in Wildlife: A Review of the Ecological and Physiological Processes Affecting Contaminant Concentrations and Their Interpretation." *Science of The Total Environment* 711: 135117.

Cirujano, S, A Meco, P García-Murillo, and M Chirino-Argenta. 2014. *Flora Acuática Española. Hidrófitos Vasculares.* Madrid: Real Jardín Botánico, CSIC.

Corral-Lou, Andrea, Silvia Perea, Enric Aparicio, and Ignacio Doadrio. 2019. "Phylogeography and Species Delineation of the Genus *Phoxinus* Rafinesque, 1820 (Actinopterygii: Leuciscidae) in the Iberian Peninsula." *Journal of Zoological Systematics and Evolutionary Research* n/a(n/a).

Coste, Michel, and Luc Ector. 2000. "Diatomées Invasives Exotiques Ou Rares En France: Principales Observations Effectuées Au Cours Des Dernières Décennies." *Systematics and Geography of Plants* 70(2): 373–400.

Creed, Irena F. *et al.* 2018. "Global Change–driven Effects on Dissolved Organic Matter Composition: Implications for Food Webs of Northern Lakes." *Global Change Biology* 24(8): 3692–3714.

Crooks, Jeffrey A., Andrew L. Chang, and Gregory M. Ruiz. 2011. "Aquatic Pollution Increases the Relative Success of Invasive Species." *Biological Invasions* 13(1): 165–76.

Cruz, M J, R Rebelo, and E G Crespo. 2006. "Effects of an Introduced Crayfish, Procambarus Clarkii, on the Distribution of South-Western Iberian Amphibians in Their Breeding Habitats." *Ecography* 29(3): 329–38.

Čtvrtlíková, Martina *et al.* 2023. "Aquatic Quillworts, Isoëtes Echinospora and I. Lacustris under Acidic Stress—A Review from a Temperate Refuge." *Ecology and Evolution* 13(3): e9878.

Delgado-Artés, Rafael, Virginia Garófano-Gómez, José-Vicente Oliver-Villanueva, and Eduardo Rojas-Briales. 2022. "Land Use/Cover Change Analysis in the Mediterranean Region: A Regional Case Study of Forest Evolution in Castelló (Spain) over 50 Years." *Land Use Policy* 114: 105967.

Depew, David C. *et al.* 2013. "An Overview of Mercury Concentrations in Freshwater Fish Species: A National Fish Mercury Dataset for Canada" ed. Karen Kidd. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 70(3): 436–51.

Doadrio, I. 2002. "Origen y Evolución de La Ictiofauna Continental Española." *Atlas y Libro Rojo de los Peces Continentales de España*: 20–34.

Driscoll, Charles T. *et al.* 2013. "Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects." *Environmental Science & Technology* 47(10): 4967–83.

Driscoll, Charles T *et al.* 2003. "Nitrogen Pollution in the Northeastern United States: Sources, Effects, and Management Options." *BioScience* 53(4): 357–74.

Duprè, Cecilia *et al.* 2010. "Changes in Species Richness and Composition in European Acidic Grasslands over the Past 70 Years: The Contribution of Cumulative Atmospheric Nitrogen Deposition." *Global Change Biology* 16(1): 344–57.

Dussart, B. 1967. "Les Copépodes Des Eaux Continentales d'Europe Occidentale, Tome I: Calanoïdes et Harpacticoïdes.—Pp. 1 500, Figs. 1 210 (N. Boubée & Cie, Paris)., 1969." *Les Copépodes des eaux continentales d'Europe Occidentale* 2: 1.

Ecke, Frauke. 2018. "The Added Value of Bryophytes and Macroalgae in Ecological Assessment of Lakes." *Ecological indicators* 85: 487–92.

EEA. 2018. *Air Quality in Europe. 2017 Report*. Copenhagen.

Eljarrat, Ethel *et al.* 2004. "Occurrence and Bioavailability of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Sediment and Fish from the Cinca River, a Tributary of the Ebro River (Spain)." *Environmental Science & Technology* 38(9): 2603–8.

———. 2005. "Brominated Flame Retardants in *Alburnus Alburnus* from Cinca River Basin (Spain)." *Environmental Pollution* 133(3): 501–8.

Evan, Amato T., Cyrille Flamant, Marco Gaetani, and Françoise Guichard. 2016. "The Past, Present and Future of African Dust." *Nature* 531(7595): 493–95.

Evans, C D, D T Monteith, and D M Cooper. 2005. "Long-Term Increases in Surface Water Dissolved Organic Carbon: Observations, Possible Causes and Environmental Impacts." *Environmental pollution* 137(1): 55–71.

Falasco, Elisa, and Francesca Bona. 2013. "Recent Findings Regarding Non-Native or Poorly Known Diatom Taxa in North-Western Italian Rivers." *Journal of Limnology* 72(1 SE-Original Articles): e4.

Fernández-Moreno, David, Pedro M. Sánchez-Castillo, Cristina Delgado, and Salomé F. P. Almeida. 2022. "Diatom Species That Characterize Saline Ponds (Southern Spain) with the Description of a New Navicula Species." *Wetlands* 42(1): 14.

Fernández-Trujillo, Sergio *et al.* 2021. "Metals and Metalloids in Freshwater Fish from the Floodplain of Tablas de Daimiel National Park, Spain." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 208: 111602.

Fernández, Alfonso J. *et al.* 2019. "Extreme, Wintertime Saharan Dust Intrusion in the Iberian Peninsula: Lidar Monitoring and Evaluation of Dust Forecast Models during the February 2017 Event." *Atmospheric Research* 228: 223–41.

Ferreira-Rodriguez, Nod *et al.* 2019. "Corbicula Fluminea Affecting Supporting Ecosystem Services through Nutrient and Biogenic Matter Incorporation in Invaded Estuaries." *Fundamental and Applied Limnology* 192(4): 269–80.

Filella, Montserrat, and Juan Carlos Rodríguez-Murillo. 2014. "Long-Term Trends of Organic Carbon Concentrations in Freshwaters: Strengths and Weaknesses of Existing Evidence." *Water* 6(5): 1360–1418.

Filippelli, Gabriel M. 2008. "The Global Phosphorus Cycle: Past, Present, and Future." *Elements* 4(2): 89–95.

Fonseca, E *et al.* 2019. "Investigation of Pesticides and Their Transformation Products in the Júcar River Hydrographical Basin (Spain) by Wide-Scope High-Resolution Mass Spectrometry Screening." *Environmental Research* 177.

Fořt, Martin *et al.* 2019. "Agonistic Interactions and Dominance Establishment in Three Crayfish Species Non-Native to Europe." *Limnologica* 74: 73–79.

García-Berthou, Emili *et al.* 2016. "Fish-Based Indices in Catalan Rivers: Intercalibration and Comparison of Approaches." In *Experiences from Surface Water Quality Monitoring: The EU Water Framework Directive Implementation in the Catalan River Basin District (Part I)*, eds. Antoni Munné, Antoni Ginebreda, and Narcís Prat. Cham (Switzerland): Springer International Publishing, 125–47.

García-Criado, F, A Tomé, F J Vega, and C Antolín. 1999. "Performance of Some Diversity and Biotic Indices in Rivers Affected by Coal Mining in Northwestern Spain." *Hydrobiologia* 394(0): 209.

García-Gómez, Héctor *et al.* 2020. "Atmospheric Nitrogen Deposition in Spain: Emission and Deposition Trends, Critical Load Exceedances and Effects on Terrestrial Ecosystems." In *Just Enough Nitrogen*, Cham: Springer International Publishing, 319–28.

Grennfelt, Peringe *et al.* 2020. "Acid Rain and Air Pollution: 50 Years of Progress in Environmental Science and Policy." *Ambio* 49(4): 849–64.

Hassell, Kathryn, Luke Barrett, and Tim Dempster. 2020. "Impacts of Human-Induced Pollution on Wild Fish Welfare." *The Welfare of Fish*: 487–507.

Hughes, Brent B *et al.* 2017. "Long-Term Studies Contribute Disproportionately to Ecology and Policy." *BioScience* 67(3): 271–81.

Humphries, P, and D S Baldwin. 2003. "Drought and Aquatic Ecosystems: An Introduction." *Freshwater Biology* 48(7): 1141–46.

Jernelöv, Arne, Hans Lann, and Arne Jernelov. 1971. "Mercury Accumulation in Food Chains." *Oikos* 22(3): 403.

Jiménez, Laura *et al.* 2018. "Climate Change and Saharan Dust Drive Recent Cladoceran and Primary Production Changes in Remote Alpine Lakes of Sierra Nevada, Spain." *Global change biology* 24(1): e139–58.

Kalff, Jacob. 2002. *Limnology: Inland Water Ecosystems*. Upper Saddle River: Prentice Hall.

Kanakidou, Maria *et al.* 2016. "Past, Present, and Future Atmospheric Nitrogen Deposition." *Journal of the atmospheric sciences* 73(5): 2039–47.

Kim, Jung-Jae, Usman Atique, and Kwang-Guk An. 2021. "Key Drivers Influencing the Presence and Absence of Micropterus Salmoides and Their Effect on Native Fish Communities and Biotic Integrity." *Water* 13(23): 3430.

Kuebbing, Sara E *et al.* 2018. "Long-Term Research in Ecology and Evolution: A Survey of Challenges and Opportunities." *Ecological Monographs* 88(2): 245–58.

Lacoul, P, Bill Freedman, and T Clair. 2011. "Effects of Acidification on Aquatic Biota in Atlantic Canada." *Environmental Reviews* 19(NA): 429–60.

Lalaguna, C D, and A A Marco. 2008. "The Zebra Mussel Invasion in Spain and Navigation Rules." *Aquatic Invasions* 3(3): 315–24.

Leira, Manel, and Sergi Sabater. 2005. "Diatom Assemblages Distribution in Catalan Rivers, NE Spain, in Relation to Chemical and Physiographical Factors." *Water Research* 39(1): 73–82.

Leone, Patricio Bus, Julio Cerda, Silvia Sala, and Brian Reid. 2014. "Mink (Neovison Vison) as a Natural Vector in the Dispersal of the Diatom Didymosphenia Geminata." *Diatom Research* 29(3): 259–66.

Lerín, Roser Ortiz. 2011. "Diatomees de La Conca de l'Ebre: Biodiversitat i Estat Ecològic de l'aigua."

Liu, L *et al.* 2019. "Estimating Global Surface Ammonia Concentrations Inferred from Satellite Retrievals." *Atmospheric Chemistry and Physics* 19(18): 12051–66.

López-Blanco, Charo, María Rosa Miracle, and Eduardo Vicente. 2011. "Cladoceran Assemblages in a Karstic Lake as Indicators of Hydrological Alterations." *Hydrobiologia* 676: 249–61.

Lorenzo, María, Julián Campo, and Yolanda Picó. 2018. "Analytical Challenges to Determine Emerging Persistent Organic Pollutants in Aquatic Ecosystems." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 103: 137–55.

Lyman, Seth N. *et al.* 2020. "An Updated Review of Atmospheric Mercury." *Science of The Total Environment* 707: 135575.

MAGRAMA. 2013. "Protocolo Para El Cálculo Del Índice IBCAEL de Invertebrados En Lagos (Código: IBCAEL-2013)." : 16.

Mahowald, Natalie *et al.* 2008. "Global Distribution of Atmospheric Phosphorus Sources, Concentrations and Deposition Rates, and Anthropogenic Impacts." *Global Biogeochemical Cycles* 22(4).

Manning, Faye S, P Jeff Curtis, Ian R Walker, and Jason Pither. 2021. "Potential Long-Distance Dispersal of Freshwater Diatoms Adhering to Waterfowl Plumage." *Freshwater Biology* 66(6): 1136–48.

Martínez-Espinosa, Columba *et al.* 2021. "Denitrification in Wetlands: A Review towards a Quantification at Global Scale." *Science of The Total Environment* 754: 142398.

MITECO. 2019. "Seguimiento de Los Efectos de La Contaminación Atmosférica En Los Ecosistemas de Acuerdo Con El Artículo 9 y El Anexo V de La Directiva (UE) 2016/2284 Relativa a La Reducción de Las Emisiones Nacionales de Determinados Contaminantes Atmosféricos."

Moiseenko, Tatjana. 1994. "Acidification and Critical Loads in Surface Waters: Kola, Northern Russia." *Ambio*: 418–24.

———. 2018. "Present Status of Water Chemistry and Acidification under Nonpoint Sources of Pollution across European Russia and West Siberia." *Environmental Research Letters* 13(10): 105007.

Monteith, Donald T *et al.* 2007. "Dissolved Organic Carbon Trends Resulting from Changes in Atmospheric Deposition Chemistry." *Nature* 450(7169): 537–40.

Mortágua, Andreia *et al.* 2019. "Applicability of DNA Metabarcoding Approach in the Bioassessment of Portuguese Rivers Using Diatoms." *Ecological Indicators* 106: 105470.

Moyle, John B. 1945. "Classification of Lake Waters upon the Basis of Hardness." *Journal of the Minnesota Academy of Science* 13(1): 8–12.

Muñoz-Mas, R., A. Lopez-Nicolas, F. Martínez-Capel, and M. Pulido-Velazquez. 2016. "Shifts in the Suitable Habitat Available for Brown Trout (Salmo Trutta L.) under Short-Term Climate Change Scenarios." *Science of The Total Environment* 544: 686–700.

Muñoz-Mas, Rafael, and Emili García-Berthou. 2020. "Alien Animal Introductions in Iberian Inland Waters: An Update and Analysis." *Science of The Total Environment* 703: 134505.

Munthe, John *et al.* 2007. "Recovery of Mercury-Contaminated Fisheries." *AMBIO: A Journal of the Human Environment* 36(1): 33–44.

Nadal, Martí, Montse Marquès, Montse Mari, and José L. Domingo. 2015. "Climate Change and Environmental Concentrations of POPs: A Review." *Environmental Research* 143: 177–85.

Nakahara, Osamu *et al.* 2010. "Soil and Stream Water Acidification in a Forested Catchment in Central Japan." *Biogeochemistry* 97: 141–58.

Nevalainen, Liisa, Tomi P Luoto, Suzanne Levine, and Marina Manca. 2011. "Modern and Pre-Industrial Age Distributions of Cladocera in Italian and Swiss Alpine Lakes." *Hydrobiologia* 676: 173–85.

Newell, Avis D., and Brit Lisa Skjelkvåle. 1997. "Acidification Trends in Surface Waters in the International Program on Acidification of Rivers and Lakes." *Water, Air, & Soil Pollution* 93(1–4): 27–57.

Novais, A *et al.* 2017. "Effects of Invasive Clam (*Corbicula Fluminea*) Die-Offs on the Structure and Functioning of Freshwater Ecosystems." *Freshwater Biology* 62(11): 1908–16.

Pagano, Todd, Morgan Bida, and Jonathan E Kenny. 2014. "Trends in Levels of Allochthonous Dissolved Organic Carbon in Natural Water: A Review of Potential Mechanisms under a Changing Climate." *Water* 6(10): 2862–97.

Palleiro, L, M L Rodríguez-Blanco, M M Taboada-Castro, and M T Taboada-Castro. 2013. "The Influence of Discharge, PH, Dissolved Organic Carbon, and Suspended Solids on the Variability of Concentration and Partitioning of Metals in a Rural Catchment." *Water, Air, & Soil Pollution* 224(8): 1651.

Penalta-Rodríguez, María, and Ma Carmen López-Rodríguez. 2007. "Diatomeas y Calidad Del Agua de Los Ríos Del Macizo Central Gallego (Ourense, NO España) Mediante La Aplicación de Índices Diatomológicos." *Limnetica* 26(2): 351–58.

Penuelas, Josep *et al.* 2020. "Anthropogenic Global Shifts in Biospheric N and P Concentrations and Ratios and Their Impacts on Biodiversity, Ecosystem Productivity, Food Security, and Human Health." *Global Change Biology* 26(4): 1962–85.

Pignotti, Emanuela *et al.* 2017. "Seasonal Variations in the Occurrence of Perfluoroalkyl Substances in Water, Sediment and Fish Samples from Ebro Delta (Catalonia, Spain)." *Science of The Total Environment* 607–608: 933–43.

Qing Li, Qing *et al.* 2006. "Persistent Organic Pollutants and Adverse Health Effects in Humans." *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 69(21): 1987–2005.

R Core Team. 2021. "R: A Language and Environment for Statistical Computing." Version 4.

Reche, Isabel, and Emilio O Casamayor. 2011. "Biogeografía Del Bacterioplancton de Las Lagunas Del Parque Nacional de Sierra Nevada." In *Proyectos de Investigación En Parques Nacionales: 2007-2010*, Organismo Autónomo Parques Nacionales, 91–100.

Reynolds, C S. 1998. "What Factors Influence the Species Composition of Phytoplankton in Lakes of Different Trophic Status?" *Hydrobiologia* 369(0): 11–26.

Ribeiro, Filipe *et al.* 2015. "Prussian Carp *Carassius Gibelio*: A Silent Invader Arriving to the Iberian Peninsula." *Aquatic Ecology* 49(1): 99–104.

Rodrigo, Maria A, and Nuria Carabal. 2020. "Selecting Submerged Macrophyte Species for Replanting in Mediterranean Eutrophic Wetlands." *Global Ecology and Conservation* 24: e01349.

Rodriguez-Navarro, C, F di Lorenzo, and K Elert. 2018. "Mineralogy and Physicochemical Features of Saharan Dust Wet Deposited in the Iberian Peninsula during an Extreme Red Rain Event." *Atmospheric Chemistry and Physics* 18(13): 10089–122.

Roelofs, J G M. 1983. "Impact of Acidification and Eutrophication on Macrophyte Communities in Soft Waters in The Netherlands I. Field Observations." *Aquatic Botany* 17(2): 139–55.

Ronowski, Rafał P, Krzysztof Banaś, Marek Merdalski, and Józef Szmeja. 2020. "Plant Replacement Trend in Soft-Water Lakes with Isoetids." *Oceanological and Hydrobiological Studies* 49(2): 157–67.

Sacherová, Veronika *et al.* 2006. "Long-Term Change of the Littoral Cladocera in the Tatra Mountain Lakes through a Major Acidification Event." *Biologia* 61(18): S109–19.

Sahuquillo, María, and Maria R Miracle. 2013. "The Role of Historic and Climatic Factors in the Distribution of Crustacean Communities in I Berian M Editerranean Ponds." *Freshwater Biology* 58(6): 1251–66.

Schroeder, William H, and John Munthe. 1998. "Atmospheric Mercury — an Overview." *Atmospheric environment* 32(5): 809–22.

Schwede, Donna B. *et al.* 2018. "Spatial Variation of Modelled Total, Dry and Wet Nitrogen Deposition to Forests at Global Scale." *Environmental Pollution* 243: 1287–1301.

Simon, Thomas P. 1999. "Introduction: Biological Integrity and Use of Ecological Health Concepts for Application to Water Resource Characterization." *Assessing the sustainability and biological integrity of water resources using fish communities*: 3–16.

Škerlep, Martin, Eva Steiner, Anna-Lena Axelsson, and Emma S Kritzberg. 2020. "Afforestation Driving Long-Term Surface Water Browning." *Global Change Biology* 26(3): 1390–99.

Skjelkvåle, B L. 2010. "ICP Waters Programme Manual 2010 (ICP Waters Report 105/2010)."

Skjelkvåle, B L, J Mannio, A Wilander, and T Andersen. 2001. "Recovery from Acidification of Lakes in Finland, Norway and Sweden 1990–1999." *Hydrology and Earth System Sciences* 5(3): 327–38.

Soto-Herranz, María, Mercedes Sánchez-Báscones, Juan Manuel Antolín-Rodríguez, and Pablo Martín-Ramos. 2021. "Pilot Plant for the Capture of Ammonia from the Atmosphere of Pig and Poultry Farms Using Gas-Permeable Membrane Technology." *Membranes* 11(11): 859.

Stets, E G, V J Kelly, and C G Crawford. 2014. "Long-Term Trends in Alkalinity in Large Rivers of the Conterminous US in Relation to Acidification, Agriculture, and Hydrologic Modification." *Science of The Total Environment* 488–489: 280–89.

Talling, J F. 2010. "PH, the CO_2 System and Freshwater Science." *Freshwater Reviews* 3(2): 133–46.

Taylor, Brad W., and Max L. Bothwell. 2014. "The Origin of Invasive Microorganisms Matters for Science, Policy, and Management: The Case of Didymosphenia Geminata." *BioScience* 64(6): 531–38.

Tichý, Lubomír *et al.* 2023. "Ellenberg–type Indicator Values for European Vascular Plant Species." *Journal of Vegetation Science* 34(1): e13168.

Torrent, J., E. Barberis, and F. Gil–Sotres. 2007. "Agriculture as a Source of Phosphorus for Eutrophication in Southern Europe." *Soil Use and Management* 23(s1): 25–35.

Vanormelingen, Pieter, Elie Verleyen, and Wim Vyverman. 2009. "The Diversity and Distribution of Diatoms: From Cosmopolitanism to Narrow Endemism BT - Protist Diversity and Geographical Distribution." In eds. W Foissner and David L Hawksworth. Dordrecht: Springer Netherlands, 159–71.

Vedia, Ivan, and Rafael Miranda. 2013. "Review of the State of Knowledge of Crayfish Species in the Iberian Peninsula." *Limnetica* 32(2): 269–85.

Vitousek, Peter M *et al.* 1997. "Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Sources and Consequences." *Ecological Applications* 7(3): 737–50.

Vivanco, Marta G *et al.* 2012. "Impact of the Transboundary Transport of Air Pollutants on Air Quality in Spain." *Journal of Environmental Protection* 3(9A): 1167–75.

Vöge, Margrit. 2014. "Monitoring the Vitality of Isoëtes Lacustris by Using a Non-Destructive Method." *Limnological Review* 14(3): 153–58.

Vrana, Branislav *et al.* 2005. "Passive Sampling Techniques for Monitoring Pollutants in Water." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24(10): 845–68.

Ward Jr, Joe H. 1963. "Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function." *Journal of the American statistical association* 58(301): 236–44.

Wetzel, Robert G. 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. gulf professional publishing.

Wright, Richard F *et al.* 1976. "Impact of Acid Precipitation on Freshwater Ecosystems in Norway." *Water, air, and soil pollution* 6: 483–99.

Xenopoulos, Marguerite A. *et al.* 2021. "How Humans Alter Dissolved Organic Matter Composition in Freshwater: Relevance for the Earth's Biogeochemistry." *Biogeochemistry* 154(2): 323–48.

Yu, Qian *et al.* 2017. "Is Surface Water Acidification a Serious Regional Issue in China?" *Science of the Total Environment* 584: 783–90.

Yuan, Tianle *et al.* 2020. "Anthropogenic Decline of African Dust: Insights From the Holocene Records and Beyond." *Geophysical Research Letters* 47(22): e2020GL089711.

o

GOBIERNO
DE ESPAÑA

VICEPRESIDENCIA
TERCERA DEL GOBIERNO

MINISTERIO
PARA LA TRANSICIÓN ECOLÓGICA
Y EL RETO DEMOGRÁFICO