

CONTRIBUCIÓN DE NUTRIENTES Y CONTAMINANTES REMOTOS POR DEPOSICIÓN ATMOSFÉRICA Y BIÓTICA EN EL ARCHIPIÉLAGO DE CABRERA

ANTONI JORDI¹, JUAN SANTOS-ECHEANDÍA², JESÚS M. ARRIETA^{1,3}, GOTZON BASTERRETXE¹, ANTONIO TOVAR-SÁNCHEZ^{1,4}, MARINA ZAMANILLO⁵, SÍLVIA ANGLÈS^{1,6}, LUIS SANTAMARÍA^{1,7}, JORDI GARCIA-ORELLANA⁸

RESUMEN

Los ecosistemas insulares como el Parque Nacional Marítimo-Terrestre del archipiélago de Cabrera son particularmente vulnerables a cualquier aporte remoto debido a la falta aparente de contaminación. Este estudio ha evaluado los efectos de materiales exógenos (nutrientes y contaminantes) aportados por las deposiciones atmosféricas (aerosoles) y bióticas (guano) en los ecosistemas del archipiélago de Cabrera. Los resultados obtenidos muestran una dinámica bien diferenciada de las deposiciones atmosféricas en función de la circulación atmosférica en el Mediterráneo occidental. Así, las intrusiones de aerosoles del Sahara se producen preferentemente en verano, mientras que los aerosoles procedentes de Europa son habitualmente transportados hacia Cabrera durante invierno. La composición química de los aerosoles también difiere según su procedencia: los aerosoles del Sahara son ricos en nutrientes y ciertos metales litogénicos como Al, Fe o Ti, mientras que los europeos están enriquecidos con elementos potencialmente contaminantes como Cu. En contraste a estas claras diferencias en los aerosoles inorgánicos, el guano procedente de gaviota patiamarilla (*Larus cachinnans*) no mostró ninguna tendencia significativa ni en abundancia ni en composición, aunque la concentración de Cu fue más alta en el guano que en los aerosoles. La respuesta de los ecosistemas costeros a los aportes de aerosoles atmosféricos y guano se analizó mediante experimentos in situ y en laboratorio y mediante datos de satélites. La mayoría de aerosoles y guano estimularon el crecimiento del fitoplancton. Sin embargo, el Cu resultó tóxico para fitoplancton y erizos de mar (*Paracentrotus lividus*). De todos modos, las concentraciones de Cu requeridas para esta toxicidad siempre fueron superiores a las medidas en los aerosoles del archipiélago de Cabrera. Además, a pesar de que se registraron concentraciones altas de Cu en el guano (hasta 89 $\mu\text{g/g}$), la capacidad complejante de la materia orgánica del propio guano provoca una considerable disminución del Cu biodisponible, reduciendo así su potencial toxicidad. Estos resultados indican que

¹ Institut Mediterrani d'Estudis Avançats (IMEDEA, UIB-CSIC), Miquel Marquès 21, 07190 Esporles, España.

² Instituto de Investigaciones Marinas (IIM, CSIC), Rúa de Eduardo Cabello, 6, 36208 Vigo, España.

³ Red Sea Research Center, King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Kingdom of Saudi Arabia.

⁴ Instituto de Ciencias Marinas de Andalucía (ICMAN, CSIC), Campus Universitario Río San Pedro, 11510 Puerto Real, España.

⁵ Institut de Ciències del Mar (ICM, CSIC), Passeig Marítim de la Barceloneta 37-39, 08003 Barcelona, España.

⁶ Department of Oceanography, Texas A&M University, College Station, Texas, USA.

⁷ Estación Biológica de Doñana (EBD, CSIC), Americo Vespucio, 41092 Sevilla, España.

⁸ Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, España.

los elementos contaminantes asociados con aerosoles y guano no presentan actualmente un efecto perjudicial en los ecosistemas del Parque Nacional Marítimo-Terrestre del archipiélago de Cabrera. Sin embargo, se recomienda monitorizar su evolución futura ya que un incremento repentino de estos elementos podría tener importantes consecuencias.

Palabras clave: Contaminantes, nutrientes, aerosoles atmosféricos, guano, fitoplancton, bacterias, ecosistema.

CONTRIBUTION OF REMOTE NUTRIENTS AND POLLUTANTS FROM ATMOSPHERIC AND BIOTIC DEPOSITION TO THE CABRERA ARCHIPELAGO

SUMMARY

Insular ecosystems such as Cabrera Archipelago Maritime-Terrestrial National Park are particularly vulnerable to any remote input because of the apparent lack of contamination. The present study has evaluated the effects of materials (nutrients, pollutants and biological material) supplied by atmospheric (aerosols) and biotic (guano) depositions on the ecosystems of Cabrera Archipelago. Results show a contrasting dynamics of atmospheric depositions driven by the meteorological pattern in the western Mediterranean. Saharan aerosol intrusions are favored during summer, whereas aerosols from Europe are usually transported to Cabrera Archipelago during winter. The chemical composition of aerosols differs according to their origin: Saharan aerosols are rich in nutrients and some lithogenic metals such as Al, Fe, or Ti, whereas European aerosols are more concentrated in potential pollutants such as Cu. In contrast to these well-marked differences in the inorganic aerosols, guano from yellow-legged seagulls (*Larus cachinnans*) did not show any significant trends in abundance or composition. However, Cu concentration was higher in guano than in aerosols. The response of coastal ecosystems to atmospheric aerosols and guano was analyzed using in situ and laboratory experiments, as well as satellite data. Most aerosols and guano stimulated phytoplankton growth by delivering nutrient and other limiting metals such as Fe. However, Cu was toxic for phytoplankton and sea urchins (*Paracentrotus lividus*). Nevertheless, the Cu concentration required for this toxicity was well above the aerosol levels measured in the Cabrera Archipelago. In addition, despite the high Cu concentrations measured in guano (up to 89 µg/g), the strong binding ability of organic matter (associated with guano) for Cu decreases its bio-availability, reducing its toxicity. Our results indicate that potential pollutants supplied by aerosols and guano have currently no harmful effect in the ecosystems of Cabrera Archipelago Maritime-Terrestrial National Park. However, it is recommended to control pollutant levels in the future as sudden increases could have important consequences.

Keywords: Pollutants, nutrients, atmospheric aerosols, guano, phytoplankton, bacteria, ecosystem.

INTRODUCCIÓN

El Parque Nacional Marítimo-Terrestre del Archipiélago de Cabrera está situado a unos 9 km. al sureste de la isla de Mallorca, formando parte del Archipiélago Balear. El Parque cuenta con importantes colonias de aves marinas y posee uno de los fondos acuáticos mejor conservados del litoral Mediterráneo, destacando la presencia de praderas de *Posidonia oceanica* (MARBÀ *et al.* 2002). La diversidad genética de las especies marinas indica que las poblaciones están aisladas de las zonas adyacentes, es decir, las especies no provienen de zonas de fuera del Parque Nacional (MACPHERSON *et al.* 2009). En este sentido, la mayoría de peces bentónicos presentes en el Parque tienen una puesta estival asociada con una mayor estabilidad de la columna de agua y menor intensidad de corrientes (BASTERRETXEA *et al.* 2010). Esta estrategia garantiza la retención de las larvas en el entorno costero y el mantenimiento de las poblaciones en el área del Parque Nacional, pero a la vez supone un riesgo para su conservación frente a la entrada de posibles contaminantes. Precisamente durante el verano, coincidiendo con la puesta de estas especies bentónicas, los niveles de determinadas trazas de metales y nutrientes disueltos en las aguas del Parque Nacional aumentan considerablemente (TOVAR-SÁNCHEZ *et al.* 2011).

Las descargas de ríos, aguas subterráneas y vertidos de carácter antropogénico en el Parque Nacional son prácticamente nulas, y solo las deposiciones atmosféricas de aerosoles, que aumentan en verano (TOVAR-SÁNCHEZ *et al.* 2011), podrían explicar los aumentos estivales en las concentraciones de metales y nutrientes disueltos en las aguas costeras del Archipiélago de Cabrera. De hecho, los aerosoles son la principal fuente de entrada de metales a las aguas del Mediterráneo (GUERZONI *et al.* 1999; GUIEU *et al.* 2010). La circulación atmosférica en el Mediterráneo durante el verano favorece el transporte de aerosoles desde el desierto del Sahara en el norte de África hasta las aguas del mar Mediterráneo (ESCUADERO *et al.* 2005; AVILA *et al.* 2007). En cambio, las condiciones meteorológicas en in-

vierno tienden a facilitar el transporte de aerosoles desde Europa, donde la concentración de aerosoles es mucho menor pero con una marcada influencia de las actividades humanas (VOLPE *et al.* 2009).

La entrada de metales y nutrientes provenientes de la atmósfera juega un papel relevante en todos los ecosistemas, resultando esenciales para su funcionamiento biológico (JICKELLS *et al.* 2005; DUARTE *et al.* 2006). Elementos como el N, el P o el Fe pueden incrementar la productividad de los ecosistemas terrestres y marinos. Sin embargo, no todos los aportes de aerosoles estimulan la productividad biológica ya que dicho efecto depende de las características particulares del medio, las concentraciones ambientales de metales y nutrientes, así como de su composición química en general, y de la solubilidad de éstos en los aerosoles (MESKHIDZE *et al.* 2005; SHOLKOVITZ *et al.* 2010). Además, otro elemento como en Cu tiene efectos perjudiciales para el fitoplancton cuando su concentración en los aerosoles es elevada (PAYTAN *et al.* 2009; JORDI *et al.* 2012). De hecho, otros metales también presentes en los aerosoles como en Hg o en Ag también pueden ejercer un efecto contaminante (SANUDO-WILHELMY & FLEGAL 1992; TOVAR-SANCHEZ *et al.* 2006). En el caso concreto de la zona marítima del Archipiélago de Cabrera, el análisis químico de los sedimentos, en agua y en *Posidonia oceanica* indican un buen estado general de conservación del Parque (TOVAR-SÁNCHEZ *et al.* 2011). Sin embargo, las poblaciones residentes de pardela balear (*Puffinus mauretanicus*), una de las especies de aves marinas más amenazadas del mundo, presentan elevadas concentraciones de Hg en las plumas, siendo la contaminación por ingestión de Hg una de las causas más importantes de su elevada mortalidad (ORO *et al.* 2007).

De hecho, las aves que visitan el Parque desde otros lugares o que residen permanentemente en él son una fuente de entrada alternativa de nutrientes y contaminantes. Las aves tienden a depositar grandes cantidades de materiales de naturaleza orgánica (heces, plumas, cadáveres, restos de alimentos) en las zonas de anidamiento y reposo. De estos materiales, las heces o guano

son los más importantes, representando por lo general más de un 85% del peso seco de los aportes (WAIT *et al.* 2005). Debido a la bioacumulación, las aves marinas a menudo presentan concentraciones elevadas de metales y otros contaminantes, de modo que las deposiciones bióticas pueden elevar hasta niveles tóxicos las concentraciones de contaminantes en dichas zonas, con importantes consecuencias para los ecosistemas terrestres (SUN *et al.* 2000; MICHELUTTI *et al.* 2010). Sin embargo, las deposiciones de guano también aportan nutrientes al ecosistema terrestre pudiendo ser fundamentales para su mantenimiento, especialmente en islotes, con poblaciones densas de aves en extensiones pequeñas y en donde la producción primaria terrestre es extremadamente baja (POLIS *et al.* 1997; GARCÍA *et al.* 2002). La desaparición de las colonias de aves marinas puede suponer un cambio significativo en el tipo de vegetación y fauna (CROLL *et al.* 2005). También se ha observado que los aportes de guano al medio marino, ya sea por deposición directa o por descargas en episodios de lluvia, incrementan la concentración de nutrientes en el mar y estimulan la producción primaria (BOSMAN *et al.* 1986).

Asimismo, las aves, por su alta movilidad, se encuentran entre los vectores biológicos que más activamente propician el flujo de metales y nutrientes entre ecosistemas. Este flujo, que no está restringido solo al intercambio entre el medio marino y terrestre, puede propiciar el transporte de contaminantes desde grandes distancias y ser uno de los vectores dominantes de aportes de materiales tóxicos a zonas aparentemente libres de contaminación (BLAIS *et al.* 2005). En el caso de las aves marinas gregarias dichos flujos pueden ser de gran magnitud y concentrarse en áreas reducidas. Por ejemplo, la gaviota patiamarilla (*Larus cachinnans*), mucho más abundante que el resto de aves marinas en el archipiélago de Cabrera, tiene un rango de dispersión de aproximadamente 50 km, con lo que fácilmente puede volar entre Cabrera y Mallorca. Además, sus hábitos alimenticios son muy variados (es omnívora, predatoria y carroñera) y es frecuente observarla alimentándose en los basureros y otras zonas de Mallorca (GENOVART *et al.* 2010). La

llegada de estos alimentos con aportes antropogénicos al archipiélago de Cabrera puede afectar de forma significativa las características básicas de los ecosistemas receptores.

El objetivo del presente trabajo consiste en evaluar los efectos de nutrientes y contaminantes de origen exógeno procedentes de deposiciones atmosféricas (aerosoles) y bióticas (guano) sobre los ecosistemas marinos y terrestres del Parque Nacional Marítimo-Terrestre del Archipiélago de Cabrera. Los estudios previos realizados en Cabrera indican que las deposiciones atmosféricas y bióticas son las principales fuentes de aportes de metales y nutrientes (ORO *et al.* 2007; TOVAR-SÁNCHEZ *et al.* 2011), aunque la magnitud de estos aportes y la contribución relativa de cada uno de ellos a los ecosistemas marinos y terrestres aún no ha sido analizada. Esta información proporciona una base científica sólida sobre la que entender el funcionamiento ecológico general del Archipiélago de Cabrera y diseñar e implementar planes de gestión que conserven y mejoren la salud de los distintos ecosistemas dentro del Parque Nacional.

MATERIAL Y MÉTODOS

La toma de muestras de deposiciones atmosféricas y bióticas se realizó en distintas zonas del Parque Nacional, así como en zonas adyacentes para poder caracterizar de forma precisa los aportes de aerosoles procedentes de zonas alejadas del Parque Nacional (Figura 1). En concreto, se instalaron cuatro estaciones de aerosoles en el Parque Nacional Marítimo-Terrestre del Archipiélago de Cabrera, en Esporlas (Mallorca), en el Parque Natural de la Albufera des Grau (Menorca) y en el Centro de Interpretación dels Amunts (Ibiza), que recogieron muestras de partículas en suspensión en inmisión (aerosoles secos) y partículas asociadas a eventos de lluvia (aerosoles húmedos) con una periodicidad semanal durante un periodo superior a un año (julio 2012 a octubre 2013). También se instalaron 60 colectores de guano en el norte y sur de illa dels Conills (Parque Nacional Marítimo-Terrestre del archipiélago de Cabrera), donde existe una importante colonia

de gaviota patiamarilla (*Larus michahellis*), que es el ave marina más abundante del archipiélago. En ellos, se recogió el guano depositado durante un año (junio 2013 a junio 2014).

Se realizaron experimentos para caracterizar la fracción soluble (biodisponible) tanto de las muestras de aerosoles como de las de guano y

para analizar la respuesta de organismos marinos a la inoculación con agua enriquecida con aerosoles y guano. Los experimentos de biodisponibilidad consistieron en añadir una porción determinada de filtros con aerosoles seco una cantidad de guano (ambos previamente caracterizados químicamente) a botellas con agua realizando elutriados mediante agitación durante 24 horas. El sobrenadante se recogió después de permitir la sedimentación durante 12 horas y su posterior filtrado por $0.22 \mu\text{m}$. Una vez conseguido el elutriado, se realizó un análisis de la fracción soluble de metales, nutrientes y materia orgánica (carbono orgánico disuelto) para cada una de las muestras.

El experimento de respuesta de fitoplancton y bacterias a la inoculación por aerosoles y guano se realizó in situ en el puerto de Cabrera. Se inocularon botellas de 2 l con agua de mar prefiltrada para eliminar el zooplancton con diferentes concentraciones de aerosoles (aerosoles secos de origen antropogénico, aerosoles secos de origen natural, y aerosoles húmedos de origen natural) y lixiviado de guano correspondientes a los rangos de deposición obtenidos a partir de las medidas de campo y otras medidas históricas. Tanto los aerosoles como el guano añadido procedieron de las muestras colectadas durante el estudio en las distintas estaciones de las Islas Baleares y en los colectores del Islote dels Conills. Para cada adición se añadieron 7 concentraciones, desde cero hasta la máxima registrada, numeradas correlativamente de menor a mayor. La concentración cero (#0) corresponde a ninguna adición y se usó como control. Se monitorizó la respuesta de las comunidades planctónicas durante 3 días. Además, se realizó otro experimento para analizar el efecto del guano en larvas de erizo (*Paracentrotus lividus*) mediante bioensayos en laboratorio. Los erizos habitan zonas rocosas próximas a la costa y puede verse influenciados por los aportes de guano de colonias de aves marinas.

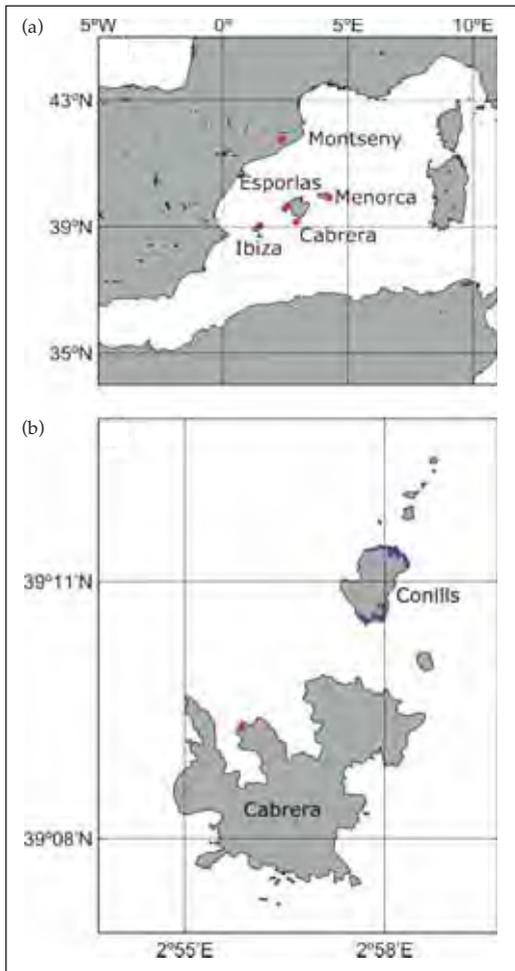


Figura 1. Localización de las estaciones de recolección de deposiciones atmosféricas (puntos rojos) y de deposiciones bióticas (puntos azules) en (a) el Mediterráneo occidental y (b) el Parque Nacional Marítimo-Terrestre del archipiélago de Cabrera.

Figure 1. Atmospheric (red dots) and biotic (blue dots) stations in (a) the western Mediterranean and (b) the Cabrera Archipelago Maritime-Terrestrial National Park.

Los datos obtenidos in situ se complementaron con estimas a partir de satélites y datos de modelos numéricos. Se obtuvieron estimas de la cantidad de aerosoles presentes en la atmósfera a partir de los satélites GOME, GOME2, SCIA-

MACHY, EP-TOMS, OMI-Aura, SeaWiFS, MERIS, MODIS-Aqua y MODIS-Terra. Estas estimas fueron promediadas semanalmente y calibradas mediante un ajuste por mínimos cuadrados con las medidas in situ. Las trayectorias seguidas por los aerosoles se estimaron a partir de datos de viento proporcionados por los satélites QuikScat y NScat combinados con las salidas de los modelos meteorológicos del NCEP/NCAR y del ECMWF. Además, estas trayectorias se validaron con las predicciones de aerosoles de los modelos SKIRON y DREAM. Para analizar los efectos de los aerosoles sobre el Mediterráneo occidental, se utilizaron datos de clorofila en la capa superficial del océano (como indicador de biomasa de fitoplancton) a partir de los satélites CZCS, SeaWiFS, MODIS-Aqua, MODIS-Terra y MERIS. Estos datos se analizaron de forma estadística conjuntamente con los datos de las estaciones in situ y de una serie histórica de aerosoles en el Parque Natural del Montseny (Figura 1). Para estudiar el efecto del guano sobre la productividad en zonas terrestres, se utilizaron estimas del índice de vegetación normalizado a partir de datos de alta resolución espacial del satélite LANDSAT para la illa dels Conills. Se comparó la distribución espacial y su evolución temporal del índice de vegetación en función de las zonas del islote donde residen y anidan poblaciones de gaviota patiamarilla y zonas sin presencia habitual de aves.

Las diferentes técnicas y métodos de análisis empleados se describen a continuación. Las muestras de aerosoles secos fueron colectados en filtros de Teflón previamente lavados con ácido mediante captadores de alto volumen (MCV: CAV-A/HF). Una vez recogidos los filtros, fueron sometidos a una digestión ácida con microondas para su posterior análisis. Las muestras de aerosoles húmedos fueron filtradas en línea antes de su análisis. El guano se secó con horno y se molió hasta obtener un polvo fino para el análisis. Las concentraciones de nutrientes inorgánicos disueltos (PO_4 , NO_2 , NO_3 , NH_4 y SiO_4) se determinaron por técnicas de flujo segmentado (Alliance Evolution II). El nitrógeno y fósforo totales (N, P) fueron analizados mediante un analizador Branp Luebbe AA3. El carbono orgánico disuelto fue

medido mediante un analizador elemental de CNH. Para la cuantificación metálica (Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti y Zn), las muestras se acidificaron a pH en torno a 2 con HCl y se analizaron mediante un ICP-AES (Perkin Elmer Optima 5300 DV). En los experimentos de incubación, la biomasa de fitoplancton se estimó a partir de la clorofila total y la abundancia microbiana fue determinada por citometría de flujo. Los efectos del guano sobre las larvas de erizo (*Paracentrotus lividus*) se determinaron siguiendo el procedimiento de SACO-ÁLVAREZ *et al.* (2010).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados más relevantes. En primer lugar, se analizan los nutrientes y contaminantes provenientes de las deposiciones atmosféricas, así como su origen, distribución y variabilidad. A continuación, se describen los análisis realizados para las deposiciones bióticas. Finalmente, se evalúan los efectos de los nutrientes y contaminantes, tanto de las deposiciones atmosféricas como las bióticas, sobre los ecosistemas del archipiélago de Cabrera.

Análisis de las deposiciones atmosféricas

Las concentraciones de metales y nutrientes en los aerosoles atmosféricos recogidos en las distintas estaciones de las Islas Baleares (Tabla 1) presentaron, en general, concentraciones del mismo orden a las encontradas en otras zonas (BILOS *et al.* 2001; PEY *et al.* 2009; KAVURI & PAUL 2013). Las excepciones fueron Cr, Ni y Zn con valores inferiores en aerosoles de las Islas Baleares debido probablemente a una menor influencia antropogénica (MARENCO *et al.* 2006; VIANA *et al.* 2008). En cuanto a la comparación entre las distintas estaciones de las Islas Baleares, aunque las diferencias en las concentraciones medidas no fueron siempre significativas, las menores concentraciones se observaron en el archipiélago de Cabrera. Esto desvela que los aerosoles del archipiélago están poco afectados por las actividades humanas de fuera del Parque Nacional. Además, las concentraciones de meta-

les y nutrientes para los aerosoles secos mostraron una buena correlación (> 0.89) entre las distintas estaciones de las Islas Baleares, indicando que las deposiciones de estas substancias están reguladas por patrones de circulación atmosférica de gran escala (a nivel del Mediterráneo occidental). El Cu, Pb, Ni y Zn fueron excepciones a esta alta correlación, lo que sugiere su origen local. Estos elementos están asociados a distintas actividades humanas y pueden resultar tóxicos a concentraciones elevadas (MOFFETT & BRAND 1996; RAUCH & PACYNA 2009). En cambio, los aerosoles húmedos no mostraron correlación entre las distintas estaciones. Estos aerosoles húmedos se depositan durante episodios de lluvia y, aunque los aerosoles están distribuidos de forma relativamente uniforme en la atmósfera, los episodios de lluvia tienen patrones de agregación espacial a escalas mucho menores, lo que causa diferencias en los flujos de deposición incluso para zonas próximas entre sí (ÁVILA *et al.* 2007).

	Promedio	Desviación estándar
Al ($ng\ m^{-3}$)	417.70	461.35
Cr ($ng\ m^{-3}$)	0.43	0.73
Cu ($ng\ m^{-3}$)	17.57	33.11
Fe ($ng\ m^{-3}$)	294.02	288.23
Mn ($ng\ m^{-3}$)	4.99	4.66
Ni ($ng\ m^{-3}$)	1.06	0.66
Pb ($ng\ m^{-3}$)	0.83	2.28
Ti ($ng\ m^{-3}$)	18.99	23.02
Zn ($ng\ m^{-3}$)	5.64	4.32
NH ₄ (μM)	27.64	19.42
NO ₂ (μM)	0.59	0.42
NO ₃ (μM)	32.46	20.87
PO ₄ (μM)	0.38	0.47
SiO ₂ (μM)	1.46	1.09

Tabla 1. Caracterización química de los aerosoles colectados en las Islas Baleares.

Table 1. Chemical characterization of aerosols collected in the Balearic Islands.

La caracterización de metales y nutrientes asociados tanto a aerosoles secos como húmedos en las Islas Baleares mostró dos grupos claramente diferenciados (Figura 2). El primer grupo presentó mayores concentraciones de Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Ti, NO₃, NH₄ y SiO₂, y menores concentraciones de Pb, NO₂ y PO₄ que el segundo. Las diferencias de Ni y Zn entre los dos grupos no fueron significativas. El análisis de las trayectorias de los aerosoles reveló que estos dos grupos están determinados por la procedencia de los aerosoles. Los aerosoles del primer grupo proceden del norte de África, del desierto del Sahara, y corresponden a aerosoles naturales sin apenas modificaciones por las actividades humanas. En cambio, los del segundo grupo proceden de Europa con aportaciones locales y están influenciados por las actividades humanas (emisiones de industrias, tráfico, etc.).

La serie de aerosoles secos obtenidos en las Islas Baleares también permitió calibrar las estimas realizadas por satélites y obtener la evolución de las

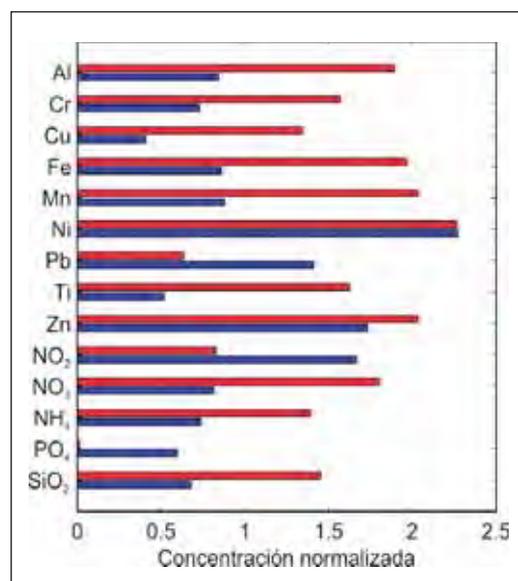


Figura 2. Concentraciones de metales y nutrientes normalizadas (por la respectiva desviación estándar) de los aerosoles procedentes del Sahara (barras rojas) y de Europa (barras azules).

Figure 2. Normalized (by the respective standard deviation) metal and nutrient concentration for aerosols originated in the Sahara (red bars) and Europe (blue bars).

deposiciones atmosféricas en el archipiélago de Cabrera durante los últimos siete años (Figura 3). Estas deposiciones mostraron un claro patrón estacional, siendo claramente superiores durante los meses de verano. De hecho, esta tendencia observada concuerda con la evolución de los aerosoles en el Mediterráneo occidental, para el cual el desierto del Sahara es la mayor fuente de aerosoles (GUERZONI *et al.* 1999). Durante el verano, predominan los vientos de componente sur en el Mediterráneo que favorecen los aportes de aerosoles desde el Sahara. Durante los meses de invierno, los vientos predominantes son de componente oeste y norte, que transportan aerosoles desde Europa, aunque en menor cantidad porque su concentración es mucho menor. Debido a esta menor concentración en invierno, también cobran importancia los aportes de aerosoles de origen local (PEREZ *et al.* 2008).

Análisis de las deposiciones bióticas

Al igual que en el caso de los aerosoles, las concentraciones de metales y nutrientes en las muestras de guano (Tabla 2) fueron similares a las obtenidas en otros estudios (por ejemplo, HAHN *et al.* 2007). Sin embargo, no se obtuvo ninguna tendencia ni espacial ni temporal significativa mediante análisis estadístico. Esto puede deberse a la alta variabilidad espacio-temporal en las tasas de deposición en los distintos colectores o al arrastre por fuertes viento y lluvias intensas del guano de-

positado, en algunos de los intervalos de muestreo. Otra explicación plausible es el variado tipo de alimentación por parte de las gaviotas, sobre todo, de los adultos que ingieren un alto porcentaje de residuos y desechos de origen antropogénico (SIGNA *et al.* 2012). Para calcular las estimas de deposición diaria, utilizamos el modelo de HAHN *et al.* (2007), obteniendo una tasa de deposición media de $27.6 \pm 5.4 \text{ g guano día}^{-1} \text{ indv}^{-1}$. Teniendo en cuenta la demografía histórica de la gaviota patiamarilla en el archipiélago de Cabrera, las deposiciones bióticas de esta ave habrían pasado de 9.8 kg día^{-1} en 1974 a más de 70 kg día^{-1} en 2009. Por otro lado, se estimó a partir de observaciones directas que las gaviotas pasan aproximadamente un 60% del tiempo sobre el agua, lo que puede suponer un flujo importante de material terrestre hacia el mar a través del guano.

Efectos de las deposiciones atmosféricas y bióticas

Es importante indicar que solo una parte de los elementos asociados a los aerosoles y al guano están disponibles para el consumo directo de los organismos del archipiélago de Cabrera o de otros ecosistemas. Por tanto, un primer paso consistió en determinar los porcentajes biodisponibles de los distintos elementos. En el caso de los aerosoles, los resultados de los experimentos mostraron porcentajes biodisponibles muy variados con valores de entre el 8% y el 83%. No

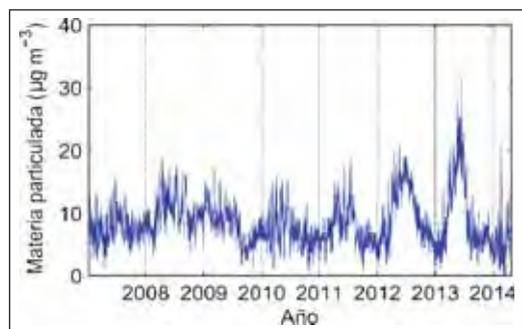


Figura 3. Evolución temporal de las deposiciones atmosféricas de aerosoles secos en el Parque Nacional Marítimo-Terrestre del archipiélago de Cabrera.

Figure 3. Time evolution of dry atmospheric aerosoles in the Cabrera Archipelago National Park.

	Promedio	Desviación estándar
Al ($\mu\text{g g}^{-1}$)	810.86	1735.42
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	46.75	48.20
Fe ($\mu\text{g g}^{-1}$)	942.87	959.47
Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	62.78	46.03
Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	151.16	97.42
N (mg g^{-1})	21.04	22.65
P (mg g^{-1})	16.87	20.82

Tabla 2. Caracterización química del guano colectado en el archipiélago de Cabrera.

Table 2. Chemical characterization of seabird guano collected in Cabrera Archipelago.

se observó ninguna tendencia significativa ni para los aerosoles de origen natural (Sahara) ni para los antropogénicos (Europa), en consonancia con estudios previos (SHOLKOVITZ *et al.* 2010). Sin embargo, la fracción biodisponible para el guano fue mucho menor que para los aerosoles, sin superar el 5% para ninguno de los metales analizados, y relativamente elevada (promedio del 66%) para el carbono orgánico disuelto. Estos resultados para el guano son importantes ya que algunas de las concentraciones obtenidas en metales como el Cu o Pb son tóxicas para los organismos. Sin embargo, el elevado porcentaje de carbono orgánico disuelto presente en el mismo guano permite complejar una gran parte de los metales libres reduciendo su toxicidad.

Los experimentos de respuesta de las comunidades planctónicas a la inoculación con agua enriquecida por aerosoles mostraron que, en general, los aerosoles favorecen el crecimiento tanto del fitoplancton como de las bacterias (Figura 4). Los aerosoles, especialmente los procedentes del Sahara, son ricos en nutrientes y otros elementos como el Fe que favorecen el crecimiento de fitoplancton y bacterias. Estos resultados concuerdan con estudios previos realizados tanto en el Mediterráneo como a escala mundial (GUERZONI *et al.* 1999; JICKELLS *et al.* 2005; DUARTE *et al.* 2006). Tan solo se observaron efectos tóxicos para el fitoplancton (aunque no para la comunidad bacteriana) cuando se añadieron aerosoles de origen antropogénico con concentraciones altas (adiciones #5 y #6 en Figura 4a). Las concentraciones de metales potencialmente tóxicos, como el Cu, fueron especialmente altas ($> 100 \text{ ng m}^{-3}$) en estas adiciones. Hay que indicar que dichas concentraciones no se encontraron nunca los aerosoles colectados en el Parque Nacional Marítimo-Terrestre del archipiélago de Cabrera durante este estudio ya que la máxima concentración de Cu registrada en Cabrera fue de 19 ng m^{-3} . No obstante, sí que se registraron en la estación del Parque Natural de la Albufera des Grau (Menorca), probablemente debido a la cercanía de la ciudad de Mahón, del aeropuerto de Menorca y de la central térmica de Mahón.

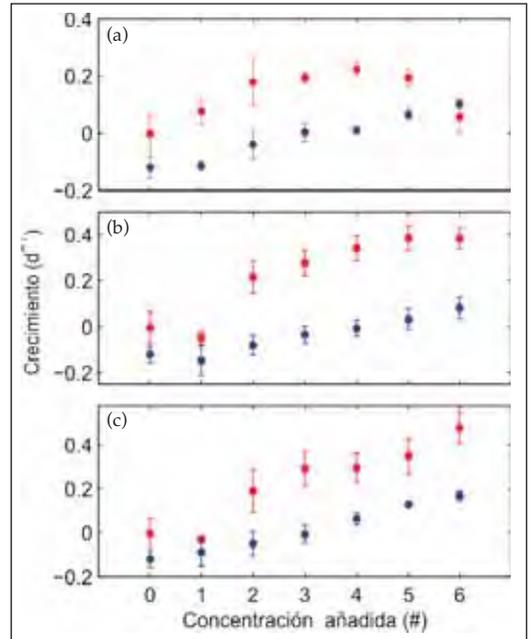


Figura 4. Tasas de crecimiento neto y desviación estándar del fitoplancton (rojo) y bacterias (azul) tras la adición o no (controles, #0) de (a) aerosoles secos de origen antropogénico (Europa), (b) aerosoles secos de origen natural (Sahara), y (c) aerosoles húmedos de origen natural (Sahara) en diferentes proporciones (ver la sección de materiales y métodos).

Figure 4. Net growth rates of phytoplankton (red) and bacteria (blue) following the addition of (a) dry anthropogenic aerosols (from Europe), (b) dry natural aerosol (from Sahara), and (c) wet natural aerosol (from Sahara) in the different graduated addition experiments (see material and methods section).

Para confirmar la posible toxicidad del Cu en los aerosoles atmosféricos sobre la comunidad fitoplanctónica marina se utilizó una serie histórica de concentración de Cu en aerosoles atmosféricos en el Parque Natural del Montseny (Figura 1) junto con datos de satélite de clorofila en el Mediterráneo occidental. El análisis cruzado de ambos conjuntos de datos demuestra que los aerosoles con alto contenido en Cu tienen un efecto negativo sobre el fitoplancton en una área extensa del Mediterráneo occidental (Figura 5a). Los vientos del norte aportan al Mediterráneo una gran cantidad de compuestos antropogénicos, entre ellos Cu. A pesar de la predominancia de los vientos del norte en invierno, el efecto tóxico del Cu también fue evi-

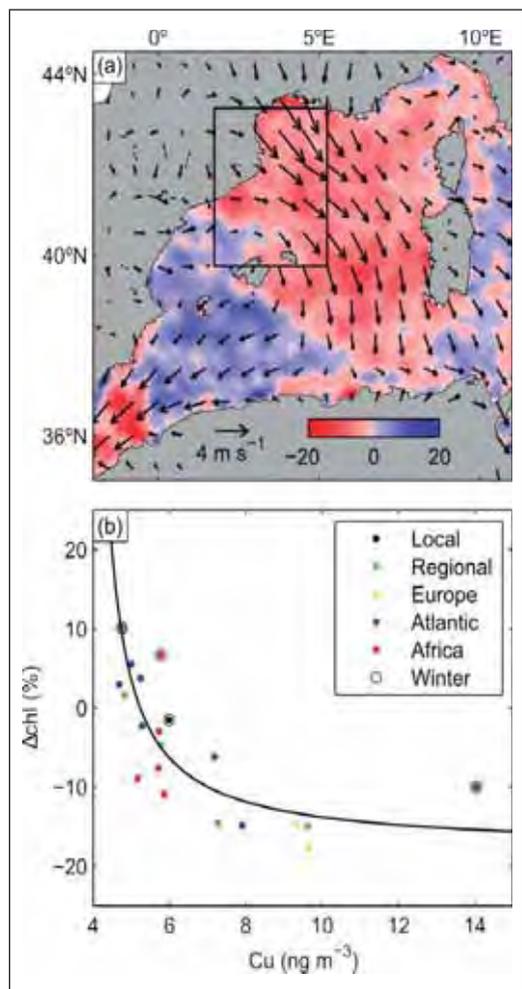


Figura 5. Efecto de los pulsos de Cu en aerosoles sobre el fitoplancton. (a) Mapa de la variación mediana de la clorofila diaria a partir de satélites (ΔChl) debido a los pulsos de Cu; la escala de colores representa la ΔChl mediana (%) y las flechas son la velocidad (m s^{-1}) y dirección mediana del viento superficial durante los pulsos. (b) ΔChl promedio en el rectángulo de $3.5 \times 3.5^\circ$ delimitado por la línea negra en (a); los colores de los puntos indican el origen de los aerosoles, los círculos son los pulsos de Cu durante el invierno, y la línea negra es la regresión de los valores observados a la respuesta teórica.

Figure 5. Effect of Cu aerosol pulses on phytoplankton. (a) Map of median satellite daily chlorophyll variation (ΔChl) due to Cu pulses; color scale represents the median ΔChl (%) and arrows are the median surface wind speed (m s^{-1}) and direction during the pulses. (b) Averaged ΔChl in the $3.5 \times 3.5^\circ$ box area delimited by a black line in (a); dot colors indicate the aerosol origin, open circles are the Cu pulses during winter (December to March), and the black line is the regression of the observed values to the theoretical response.

dente durante el verano, cuando las comunidades de fitoplancton marino en el Mediterráneo están dominadas por nanoflagelados, que son más sensibles al Cu (Figura 5b). Además, los aportes de aerosoles del Sahara también resultaron tóxicos cuando la concentración en Cu en los aerosoles en suspensión fue elevada ($> 5 \text{ ng m}^{-3}$). El efecto tóxico del Cu asociado a aerosoles había sido recientemente demostrado mediante experimentos in situ en el Mar Rojo (PAYTAN *et al.* 2009). Este estudio fue el primero en corroborar su efecto sobre grandes áreas del océano (JORDI *et al.* 2012).

En cuanto a las deposiciones bióticas, se realizaron experimentos de inoculación con guano en los que se simularon aportaciones directas (según las estimas del tiempo que las gaviotas están sobre el agua) en función de la variación histórica de la población de gaviota patiamarilla en el Parque Nacional Marítimo-Terrestre del archipiélago de Cabrera, desde 0 (control, adición #0) a 3000 individuos (adición #5 en Figura 6) en incrementos lineales. Para estas adiciones no se observó ninguna variación significativa en la tasa de crecimiento ni del fitoplancton ni de las bacterias (Figura 6). Tan solo se observó un gran aumento del crecimiento para el fitoplancton y las bacterias cuando se añadió una concentra-

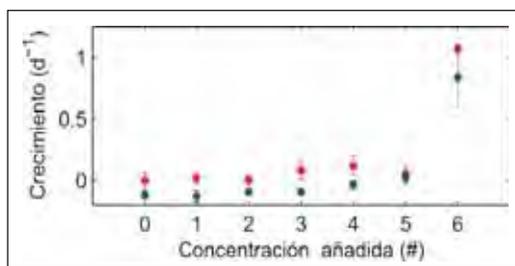


Figura 6. Tasas de crecimiento neto y desviación estándar del fitoplancton (rojo) y bacterias (azul) tras la adición o no (controles, #0) de guano en diferentes proporciones. Las deposiciones directas variando de forma lineal desde 0 a 3000 individuos corresponden a las adiciones de #0 a #5. La adición #6 representa una deposición indirecta debido a un episodio fuerte de lluvia.

Figure 6. Net growth rates of phytoplankton (red) and bacteria (blue) following the addition of guano in the different graduated addition experiments. Direct depositions varying linearly from 0 to 3000 individuals correspond to addition from #0 to #5. Addition #6 represents indirect deposition caused by a heavy rain episode.

ción muy elevada de guano (adición #6 en Figura 6), simulando aportaciones indirectas (un episodio de lluvia intensa que arrastra el guano desde tierra hacia el mar). Aunque el guano tiene un alto contenido en Cu, la adición de grandes cantidades de guano no tuvo efectos tóxicos para el fitoplancton y las bacterias, probablemente debido al alto grado de materia orgánica (carbono orgánico disuelto) que limitó la biodisponibilidad del Cu y por tanto sus posibles efectos tóxicos. Sin embargo, sí que se apreciaron efectos tóxicos del guano en el desarrollo de erizos de mar durante su fase larvaria, tal y como se ha observado en estudios previos (SACO-ALVAREZ *et al.* 2010). El crecimiento de los erizos se redujo significativamente a partir de una concentración de guano de 0.42 g l^{-1} , debido principalmente a las aportaciones de Cu y

Pb. Serían necesarias más de 40000 gaviotas para aportar esta cantidad de guano en la zona costera del Archipiélago de Cabrera en un periodo de 1 mes (duración aproximada de la fase larvaria del erizo), por lo que, con la población actual de gaviotas en el Parque Nacional, la toxicidad del guano en equinodermos es muy improbable que ocurra.

La productividad en zonas terrestres asociada a la presencia de gaviotas patiamarillas se analizó en la illa dels Conills a partir de datos del satélite Landsat. El índice de vegetación obtenido a partir de estos datos fue analizado de forma conjunta con la densidad de nidos presentes en la illa dels Conills. La Figura 7 muestra las variaciones del índice de vegetación, tanto en el espacio como en el tiempo, asociados con la densidad de nidos obtenido mediante un anice de vegetación (BRETHERTON *et al.* 1992). Las variaciones espaciales del índice de vegetación estuvieron negativamente correlacionadas ($r = -0.60$, $p < 0.01$) con la densidad de nidos. La evolución temporal del índice de vegetación se asemejó a las estimas de población de gaviota en Mallorca y Cabrera, que descendió de forma importante después del cierre del vertedero de Son Reus en Mallorca a finales de 2008. El índice de vegetación mostró un descenso con algo más de un año de retraso respecto al cierre. En la Figura 7, los incrementos o decrementos de la vegetación en un punto y momento dado vienen determinados por el producto entre el valor de la distribución espacial en dicho punto por el valor de la evolución temporal en el momento dado. Así, valores del índice de vegetación positivos (o negativos) a la vez en la distribución espacial y en la evolución temporal indican un incremento de la vegetación. Mientras que valores positivos en la distribución espacial y negativos en la evolución temporal, o viceversa, indican una pérdida de vegetación. Por tanto, el descenso de la población habría favorecido el incremento de la vegetación en las zonas de mayor nidificación del Isote de Conills, especialmente en el sur. De todos modos, este resultado debe tomarse con cautela ya que proviene de estimas de satélite y no ha sido validado con datos in situ.

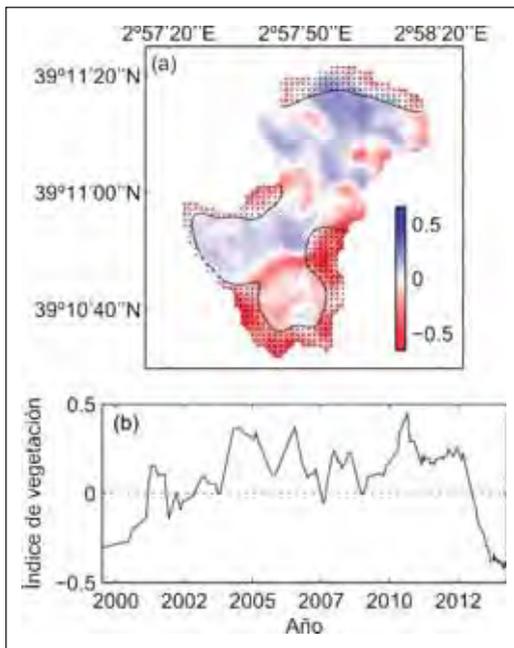


Figura 7. Efecto de las deposiciones bióticas sobre la vegetación en illa dels Conills. (a) Mapa del índice de vegetación (escala de colores) y de la densidad de nidos (el área punteada indica una densidad > 50 nidos ha^{-1}). (b) Evolución temporal del índice de vegetación.

Figure 7. Effect of biotic deposition on vegetation in illa dels Conills. (a) Map of vegetation index (color scale) and nest density (dotted area corresponds to density > 50 nests ha^{-1}). (b) Time evolution of vegetation index.

CONCLUSIONES

Este estudio ha evaluado los efectos de materiales exógenos (nutrientes y metales) aportados por las deposiciones atmosféricas (aerosoles) y las bióticas (guano de aves marinas) sobre los ecosistemas del Parque Nacional Marítimo-Terrestre del archipiélago de Cabrera. La comprensión de estas vías de entrada de nutrientes y contaminantes y su impacto sobre los procesos biogeoquímicos de la zona costera es importante para entender el funcionamiento ecológico general del Parque Nacional y para diseñar e implementar planes de gestión que conserven y mejoren la salud de los distintos ecosistemas. En este sentido, los resultados obtenidos indican que la entrada de los contaminantes evaluados es baja y la posibilidad de efectos perjudiciales es aún lejana. Para los aerosoles, se detectó toxicidad en el fitoplancton cuando el Cu depositado es superior a 100 ng m^{-3} , unas cinco veces mayor a la máxima concentración registrada en la estación de aerosoles localizada en Cabrera. El guano resultó tóxico para los erizos de mar a partir de 0.42 g l^{-1} , cantidad que solo podría alcanzarse con una población de gaviotas unas 20 veces mayor a la actual.

Además de las implicaciones para el Parque Nacional, estos resultados suponen un gran avance para la comprensión de las interacciones entre la química del Cu y la dinámica de los ecosistemas. Aunque la toxicidad del Cu sobre el fitoplancton

era conocida, su efecto perjudicial debido a la deposición de aerosoles no había sido demostrado anteriormente ya que intervienen diversos factores físicos, químicos y biológicos que afectan a la solubilidad, la especiación y la biodisponibilidad de este metal para las distintas especies de fitoplancton. Por otro lado, la especiación del Cu con materia orgánica derivada del guano que ayuda a reducir su toxicidad tampoco había sido estudiada con anterioridad.

AGRADECIMIENTOS

Nos gustaría expresar nuestro sincero agradecimiento al personal del Parque Natural de la Albufera des Grau en Menorca y del Centro de Interpretación des Amunts en Ibiza por su colaboración en la instalación y recogida de muestras de las estaciones de aerosoles. También quisiéramos significar la colaboración de Andrés Alastuey y Xavier Querol por compartir y analizar la serie de aerosoles del Parque Natural del Montseny. A Ana Massanet, Itziar Álvarez, David Sánchez-Quiles, Valentí M. Rodellas y Joan S. Font, por su apoyo en las labores de muestreo y análisis. Por último, agradecer al personal del Parque Nacional de Cabrera su interés por el proyecto, su inestimable contribución al desarrollo del mismo y su colaboración durante los días en los que se llevó a cabo el trabajo de campo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AVILA, A., ALARCON, M., CASTILLO, S., ESCUDERO, M., GARCIA-ORELLANA, J., MASQUE, P. & QUEROL, X., 2007. Variation of soluble and insoluble calcium in red rains related to dust sources and transport patterns from North Africa to northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 112: D05210.
- ÁVILA, A., ALARCÓN, M., CASTILLO, S., ESCUDERO, M., GARCÍA-ORELLANA, J., MASQUE, P. & QUEROL, X., 2007. Variation of soluble and insoluble calcium in red rains related to dust sources and transport patterns from North Africa to northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 112: D05210.
- BASTERRETXEA, G., SABATÉS, A., JORDI, A., CATALÁN, I., ÁLVAREZ, I., PALMER, M. & MORALES-NIN, B., 2010. Transporte y acumulación de larvas de peces en el Parque Nacional del archipiélago de Cabrera, Proyectos de investigación en parques nacionales: 2006-2009, Naturaleza y Parques Nacionales, Serie Investigación en la Red. Lucía Ramírez y Benigno Asencio Ed. pp. 343-356.

- BILOS, C., COLOMBO, J., SKORUPKA, C. & PRESA, M. R., 2001. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution* 111: 149-158.
- BLAIS, J. M., KIMPE, L. E., MCMAHON, D., KEATLEY, B. E., MALLORY, M. L., DOUGLAS, M. S. & SMOL, J. P., 2005. Arctic seabirds transport marine-derived contaminants. *Science* 309: 445-445.
- BOSMAN, A., DU TOIT, J., HOCKEY, P. & BRANCH, G., 1986. A field experiment demonstrating the influence of seabird guano on intertidal primary production. *Estuarine, coastal and shelf science* 23: 283-294.
- BRETHERTON, C. S., SMITH, C. & WALLACE, J. M., 1992. An Intercomparison of Methods for Finding Coupled Patterns in Climate Data. *Journal of Climate* 5: 541-560.
- CROLL, D. A., MARON, J. L., ESTES, J. A., DANNER, E. M. & BYRD, G., 2005. Introduced predators transform subarctic islands from grassland to tundra. *Science* 307: 1959-1961.
- DUARTE, C. M., DACHS, J., LLABRES, M., ALONSO-LAITA, P., GASOL, J. M., TOVAR-SANCHEZ, A., SANUDO-WILHEMY, S. & AGUSTI, S., 2006. Aerosol inputs enhance new production in the subtropical northeast Atlantic. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 111.
- ESCUADERO, M., CASTILLO, S., QUEROL, X., AVILA, A., ALARCÓN, M., VIANA, M., ALASTUEY, A., CUEVAS, E. & RODRÍGUEZ, S., 2005. Wet and dry African dust episodes over eastern Spain. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 110.
- GARCÍA, L. V., MARAÑÓN, T., OJEDA, F., CLEMENTE, L. & REDONDO, R., 2002. Seagull influence on soil properties, chenopod shrub distribution, and leaf nutrient status in semiarid Mediterranean islands. *Oikos* 98: 75-86.
- GENOVART, M., NEGRE, N., TAVECCHIA, G., BISTUER, A., PAPPALÀ, L. & ORO, D., 2010. The young, the weak and the sick: evidence of natural selection by predation. *Plos One* 5: e9774-e9774.
- GUERZONI, S., CHESTER, R., DULAC, F., HERUT, B., LOYE-PILOT, M. D., MEASURES, C., MIGON, C., MOLINAROLI, E., MOULIN, C., ROSSINI, P., SAYDAM, C., SOUDINE, A. & ZIVERI, P., 1999. The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography* 44: 147-190.
- GUIEU, C., LOYE-PILOT, M. D., BENYAHYA, L. & DUFOUR, A., 2010. Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment: Biogeochemical implications. *Marine Chemistry* 120: 164-178.
- HAHN, S., BAUER, S. & KLAASSEN, M., 2007. Estimating the contribution of carnivorous waterbirds to nutrient loading in freshwater habitats. *Freshwater Biology* 52: 2421-2433.
- JICKELLS, T. D., AN, Z. S., ANDERSEN, K. K., BAKER, A. R., BERGAMETTI, G., BROOKS, N., CAO, J. J., BOYD, P. W., DUCE, R. A., HUNTER, K. A., KAWAHATA, H., KUBILAY, N., LAROCHE, J., LISS, P. S., MAHOWALD, N., PROSPERO, J. M., RIDGWELL, A. J., TEGEN, I. & TORRES, R., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science* 308: 67-71.
- JORDI, A., BASTERRETXEA, G., TOVAR-SANCHEZ, A., ALASTUEY, A. & QUEROL, X., 2012. Copper aerosols inhibit phytoplankton growth in the Mediterranean Sea. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 109: 21246-21249.
- KAVURI, N. & PAUL, K., 2013. Chemical characterization of ambient PM10 Aerosol in a steel city, Rourkela, India. *Research Journal of Recent Sciences* 2: 32-38.
- MACPHERSON, E., BECERRO, M., COMA, R., PALACÍN, C., PASCUAL, M., TURON, X. & URIZ, M. J., 2009. Biodiversidad genética de organismos marinos en el Parque nacional de Cabrera: aplicaciones para la conservación, *Proyectos de investigación en parques nacionales: 2005-2008, Naturaleza y Parques Nacionales, Serie Investigación en la Red*. Lucía Ramírez y Benigno Asencio Ed. pp. 135-144.
- MARBÀ, N., DUARTE, C. M., HOLMER, M., MARTÍNEZ, R., BASTERRETXEA, G., ORFILA, A., JORDI, A. & TINTORÉ, J., 2002. Effectiveness of protection of seagrass (*Posidonia oceanica*) populations in Cabrera National Park (Spain). *Environmental Conservation* 29: 509-518.

- MARENCO, F., BONASONI, P., CALZOLARI, F., CERIANI, M., CHIARI, M., CRISTOFANELLI, P., D'ALESSANDRO, A., FERMO, P., LUCARELLI, F. & MAZZEI, F., 2006. Characterization of atmospheric aerosols at Monte Cimone, Italy, during summer 2004: source apportionment and transport mechanisms. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 111.
- MESKHIDZE, N., CHAMEIDES, W. & NENES, A., 2005. Dust and pollution: a recipe for enhanced ocean fertilization? *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 110.
- MICHELUTTI, N., BLAIS, J. M., MALLORY, M. L., BRASH, J., THIENPONT, J., KIMPE, L. E., DOUGLAS, M. S. & SMOL, J. P., 2010. Trophic position influences the efficacy of seabirds as metal biovectors. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107: 10543-10548.
- MOFFETT, J. W. & BRAND, L. E., 1996. Production of strong, extracellular Cu chelators by marine cyanobacteria in response to Cu stress. *Limnology and Oceanography* 41: 388-395.
- ORO, D., LOUZAO, M., FORERO, M. G., ARCOS, J. M., GENOVART, M., JUSTE, J. & IGUAL, J. M., 2007. Investigaciones aplicadas a la conservación de una especie en peligro de extinción (la pardela balear en el Parque Nacional de Cabrera): requerimientos ecológicos, demografía y dinámica de poblaciones, *Proyectos de investigación en parques nacionales: 2003-2006, Naturaleza y Parques Nacionales, Serie Investigación en la Red. Lucia Ramírez y Benigno Asencio Ed. pp. 223-243.*
- PAYTAN, A., MACKAY, K. R. M., CHEN, Y., LIMA, I. D., DONEY, S. C., MAHOWALD, N., LABIOSA, R. & POSTF, A. F., 2009. Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 106: 4601-4605.
- PEREZ, N., PEY, J., CASTILLO, S., VIANA, M., ALASTUEY, A. & QUEROL, X., 2008. Interpretation of the variability of levels of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Science of the Total Environment* 407: 527-540.
- PEY, J., PEREZ, N., CASTILLO, S., VIANA, M., MORENO, T., PANDOLFI, M., LOPEZ-SEBASTIAN, J. M., ALASTUEY, A. & QUEROL, X., 2009. Geochemistry of regional background aerosols in the Western Mediterranean. *Atmospheric Research* 94: 422-435.
- POLIS, G. A., ANDERSON, W. B. & HOLT, R. D., 1997. Toward an integration of landscape and food web ecology: the dynamics of spatially subsidized food webs. *Annual review of ecology and systematics*: 289-316.
- RAUCH, J. N. & PACYNA, J. M., 2009. Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles. *Global Biogeochemical Cycles* 23.
- SACO-ALVAREZ, L., DURÁN, I., LORENZO, J. I. & BEIRAS, R., 2010. Methodological basis for the optimization of a marine sea-urchin embryo test (SET) for the ecological assessment of coastal water quality. *Ecotoxicology and environmental safety* 73: 491-499.
- SANUDO-WILHELMY, S. A. & FLEGAL, A. R., 1992. Anthropogenic silver in the Southern California Bight: a new tracer of sewage in coastal waters. *Environmental Science & Technology* 26: 2147-2151.
- SHOLKOVITZ, E. R., SEDWICK, P. N. & CHURCH, T. M., 2010. On the fractional solubility of copper in marine aerosols: Toxicity of aeolian copper revisited. *Geophysical Research Letters* 37: L20601.
- SIGNA, G., MAZZOLA, A. & VIZZINI, S., 2012. Effects of a small seagull colony on trophic status and primary production in a Mediterranean coastal system (Marinello ponds, Italy). *Estuarine, coastal and shelf science* 111: 27-34.
- SUN, L. G., XIE, Z. Q. & ZHAO, J. L., 2000. A 3,000-year record of penguin populations. *Nature* 407: 858.
- TOVAR-SÁNCHEZ, A., BASTERRETXEA, G., GARCÉS, E., MASQUÉ, P., GARCÍA-SOLSONA, E. & MARBÀ, N., 2011. Caracterización biogeoquímica del litoral del archipiélago de Cabrera, *Proyectos de investigación en parques nacionales: 2007-2010, Naturaleza y Parques Nacionales, Serie Investigación en la Red. Lucia Ramírez y Benigno Asencio Ed. pp. 33-45.*
- TOVAR-SANCHEZ, A., HUERTA-DIAZ, M. A., NEGRO, J. J., BRAVO, M. A. & SAÑUDO-WILHELMY, S. A., 2006. Metal contamination in interstitial waters of Doñana Park. *Journal of environmental management* 78: 286-293.

- VIANA, M., QUEROL, X., ALASTUEY, A., BALLESTER, F., LLOP, S., ESPLUGUES, A., FERNÁNDEZ-PATIER, R., DOS SANTOS, S. G. & HERCE, M., 2008. Characterising exposure to PM aerosols for an epidemiological study. *Atmospheric Environment* 42: 1552-1568.
- VOLPE, G., BANZON, V. F., EVANS, R. H., SANTOLERI, R., MARIANO, A. J. & SCIARRA, R., 2009. Satellite observations of the impact of dust in a low-nutrient, low-chlorophyll region: Fertilization or artifact? *Global Biogeochemical Cycles* 23: GB3007.
- WAIT, D., AUBREY, D. P. & ANDERSON, W., 2005. Seabird guano influences on desert islands: soil chemistry and herbaceous species richness and productivity. *Journal of Arid Environments* 60: 681-695.