

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Variabilidad estacional y espacial de fuentes y sumideros de nitrógeno caracterizados por el $\delta^{15}\text{N}$ del seston de la Ría de A Coruña (Noroeste de España)

Variabilidade estacional e espacial de fontes e sumidoiros de nitróxeno caracterizados polo $\delta^{15}\text{N}$ do seston da Ría de A Coruña (Noroeste de España)

Seasonal and spatial variability of nitrogen sources and sinks characterized by the seston $\delta^{15}\text{N}$ of the Ría de A Coruña (NW Spain)

FACULTADE DE CIENCIAS UDC
Proyecto RADIALES
Centro Oceanográfico de A Coruña (IEO, CSIC)

Tutor: Inés Viana González
Pablo Rama Torres
A Coruña, Febrero 2022





UNIVERSIDADE
DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS

Centro Oceanográfico de A Coruña (IEO, CSIC)

Variabilidad estacional y espacial de fuentes y sumideros de nitrógeno caracterizados por el $\delta^{15}\text{N}$ del seston de la Ría de A Coruña (Noroeste de España) /// Variabilidade estacional e espacial de fontes e sumidoiros de nitróxeno caracterizados polo $\delta^{15}\text{N}$ do seston da Ría de A Coruña (Noroeste de España) /// Seasonal and spatial variability of nitrogen sources and sinks characterized by the seston $\delta^{15}\text{N}$ of the Ría de A Coruña (NW Spain)

Dña. Inés Viana González autoriza la presentación del Trabajo de Fin de Máster presentado por **Pablo Rama Torres**.

A Coruña, Febrero 2022

Tabla de contenido

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVO	6
MATERIAL Y MÉTODOS	7
DESCRIPCIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	7
VARIABLES METEOROLÓGICAS	8
MUESTREO	9
VARIABLES ANALIZADAS EN EL AGUA	9
MEZCLAS CONSERVATIVAS	10
ANÁLISIS ESTADÍSTICOS	11
RESULTADOS	12
VARIABLES METEOROLÓGICAS Y TEMPERATURA Y SALINIDAD DEL AGUA SUPERFICIAL	12
VARIACIONES ESTACIONALES DE LAS CONCENTRACIONES DE DIN, PON, Y $\Delta^{15}\text{N}$ EN SESTON	14
RELACIONES DEL DIN Y PON RESPECTO AL $\Delta^{15}\text{N}$ EN SESTON	16
RELACIONES DEL DIN, PON Y $\Delta^{15}\text{N}$ EN SESTON RESPECTO AL ÍNDICE DE AFLORAMIENTO	16
VARIACIÓN ESPACIAL A LO LARGO DE LA RÍA DE A CORUÑA	17
COMPORTAMIENTO DEL DIN, PON Y EL $\Delta^{15}\text{N}$ EN SESTON EN LA MEZCLA ESTUARINA	19
DISCUSIÓN	21
VARIACIÓN ESTACIONAL	21
VARIACIÓN ESPACIAL	23
CONCLUSIONES	26
BIBLIOGRAFÍA	27

Resumen

Los estuarios del Noroeste de la península Ibérica se encuentran fuertemente sometidos a flujos oceánicos conducidos por las mareas y los afloramientos. A diferencia de ello, los flujos de los ríos que desembocan en ellos tienen un efecto casi despreciable. En este estudio, realizado en la Ría de A Coruña (Noroeste de España) se examinaron las diferencias espaciales y estacionales, y las desviaciones respecto a modelos de mezcla conservativa de tres variables relacionadas con el nitrógeno: nitrógeno inorgánico disuelto (DIN), nitrógeno orgánico particulado (PON) y la señal isotópica de nitrógeno ($\delta^{15}\text{N}$) en seston. Las muestras se tomaron a lo largo del gradiente de salinidad, con una frecuencia mensual. Se observaron las mayores concentraciones de DIN en las estaciones cercanas al principal afluente del estuario, el río Mero, descendiendo notablemente con el incremento de salinidad. Sin embargo, el PON mostró mayores concentraciones en determinados meses en la parte interna del estuario, coincidentes con los *blooms* algales. La $\delta^{15}\text{N}$ ayudó a determinar el origen de las fuentes de nitrógeno, observando los valores más elevados en las zonas fluviales. Estos gradientes determinan la escasa influencia del río en el estuario. De esta forma, los procesos que transcurren en el interior del estuario son diferentes de los que tienen lugar en la bahía o parte externa de la ría. Los resultados mostraron que ninguna de las tres variables estudiadas sigue un patrón de mezcla conservativa a lo largo de la ría mientras que para el DIN y el PON parece existir un exceso con respecto a lo esperado que determina una remineralización bentónica en el mismo, el $\delta^{15}\text{N}$ está más empobrecida de la esperada, determinando la ausencia de aportes antropogénicos sobre el estuario. La parte interna de la ría podría estar fuertemente influenciada por los *blooms* algales de primavera y la parte externa o bahía influenciada por los afloramientos estacionales. Todo ello podría ser causa de su particular forma, a diferencia del resto de las rías gallegas, con una amplia bahía y el estuario semiencerrado por una barrera arenosa.

Abstract

The estuaries of the Northwest of the Iberian Peninsula are strongly subjected to ocean flows driven by tides and upwelling. In contrast, the flows of the rivers that flow into them have an almost negligible effect. This study, carried out in the Ria de A Coruña (Northwestern Spain), examined spatial and seasonal differences and deviations from conservative mixing models of three nitrogen-related variables: dissolved inorganic nitrogen (DIN), particulate organic nitrogen (PON) and isotopic nitrogen signal ($\delta^{15}\text{N}$) in seston. Samples were taken along the salinity gradient, with a monthly frequency. The highest concentrations of DIN were observed in the stations near the main tributary of the estuary, the Mero river, descending markedly with the increase in salinity. However, PON showed higher concentrations in certain months in the inner part of the estuary, coincident with algal blooms. $\delta^{15}\text{N}$ helped to identify the origin of nitrogen sources, observing the highest values in river areas. These gradients determine the low influence of the river on the estuary. In this way, the processes that take place inside the estuary are different from those that take place in the bay or external part of the estuary. The results showed that none of the three variables studied follows a conservative mixing pattern along the estuary while for DIN and PON there seems to be an excess of what is expected that determines a benthic remineralization in the same, $\delta^{15}\text{N}$ is more impoverished than expected, determining the absence of anthropogenic contributions on the estuary. The inner part of the estuary could be strongly influenced by spring algal blooms and the outer part or bay influenced by seasonal upwelling. All this could be the cause of its particular shape, unlike the rest of the Galician estuaries, with a wide bay and the estuary semi-enclosed by a sandy barrier.

Introducción

Los estuarios son complejos ecosistemas situados entre el océano y el continente que soportan aportes de ambos reservorios (Bauer *et al.*, 2013) produciéndose una dilución progresiva de nutrientes y materia orgánica a lo largo del gradiente de salinidad. Estos sistemas presentan, generalmente, una alta producción biológica que se refleja en la importancia económica de los recursos pesqueros y marisqueros de estas zonas.

Esta riqueza biológica depende en primera instancia de la producción primaria, la cual da lugar a un incremento de biomasa a lo largo de la cadena trófica, que sumado al detritus constituye la materia orgánica que se acumula en el ecosistema. Posteriormente, esta materia orgánica experimenta multitud de procesos como la remineralización por los microorganismos, consumo por la fauna, depósito en los sedimentos, incremento por producción primaria o exportación. La importancia de algunos de estos procesos puede verse afectada en función del tiempo de residencia de las aguas estuarinas, lo que conduce a incrementos en las tasas de producción primaria (aportes *in situ*) o en la sedimentación de la materia (sumideros) (Bouillon *et al.*, 2011).

Por otro lado, la creciente presión antropogénica en los entornos estuarinos parece incrementar la concentración de nutrientes y materia orgánica del estuario en comparación con las aguas oceánicas. Esto ha sido demostrado en numerosos estudios en los que se han relacionado directamente las elevadas concentraciones de diversos nutrientes (fundamentalmente compuestos de nitrógeno) con actividades antropogénicas derivadas de los núcleos de población cercanos al estuario (Viana & Bode, 2015) causando impactos ecológicos como cambios en la estructura de la comunidad biológica en el estuario (Herbert, 1999).

Por lo tanto, el seston o materia orgánica particulada (POM, por sus siglas en inglés, *particulate organic material*) de la superficie del agua está constituido por partículas de diverso origen, cuya concentración está fuertemente influenciada por el funcionamiento del ecosistema (Malet *et al.*, 2008). Por eso, el estudio de su composición resulta clave para entender las interacciones biogeoquímicas entre los aportes terrestres y marinos, permitiendo tener una perspectiva del funcionamiento

ecosistémico del estuario (Liénart *et al.*, 2017). Su composición puede ser autóctona (fitoplancton, o materia orgánica bentónica) o alóctona (materia orgánica procedente del continente y transportada por el río, o aportes antropogénicos como aguas residuales) (Berto *et al.*, 2013). Sin embargo, estudios previos destacan la dominancia general del fitoplancton en la composición del seston con variaciones estacionales y respecto al gradiente de salinidad (Tesi *et al.*, 2007).

Con el fin de determinar la actividad biogeoquímica del estuario se incorporó el concepto de mezcla conservativa o no conservativa del seston. Así, se sugirió el uso de los perfiles de concentración de los nutrientes en el seston a lo largo de un gradiente de salinidad en el estuario para documentar sumideros internos o fuentes externas de los mismos (Dittmar *et al.*, 2009). Pero se observó, en algunos casos, la obtención de falsos perfiles conservativos debido al equilibrio entre aportes y salidas de nutrientes, escondiendo el proceso que realmente estaba ocurriendo. Por ello, se recurrió al análisis de isótopos estables que discriminan diferentes fuentes de nutrientes debido a sus variaciones en las firmas isotópicas (Peterson *et al.*, 1985). Su fundamento consiste en la movilidad diferencial de los isótopos pesados y ligeros en las reacciones químicas (es decir, el fraccionamiento isotópico) causando un enriquecimiento progresivo en isótopos pesados con relación al isótopo ligero de la sustancia reactante y un agotamiento en el producto de la reacción (Mariotti *et al.*, 1981). En particular, el ratio de isótopos estables de nitrógeno ($\delta^{15}\text{N}$) se ha convertido en los últimos años en un marcador ampliamente empleado para la determinación de fuentes antropogénicas de nutrientes (Schubert *et al.*, 2013).

La costa de Galicia (Noroeste de la Península Ibérica) está formada por grandes sistemas hidrológicos denominados rías. En la parte más interna de estos sistemas, se encuentran los estuarios, donde desembocan ríos con flujos generalmente escasos comparados con el elevado flujo del agua del mar conducido por las mareas. En esta área son frecuentes los afloramientos (*upwelling* en inglés) estacionales, los cuales son fenómenos provocados por los vientos del norte cuya máxima intensidad y frecuencia aparece entre marzo y octubre, forzando al agua de la plataforma rica en nutrientes hacia las aguas superficiales de las rías, lo que

se traduce en un incremento en el crecimiento del fitoplancton, siendo el afloramiento el principal causante de los aportes oceánicos de nutrientes a la circulación de las rías. Por ello, estas rías son muy productivas y mantienen elevadas biomásas de plancton y bentos en esta región (Figueiras *et al.*, 2002). Por otro lado, los aportes terrestres provienen de los flujos de las cuencas de los ríos que desembocan en cada ría siendo las concentraciones de nutrientes generalmente mayores que las de las aguas oceánicas. Estas concentraciones de nutrientes continentales pueden verse incrementadas por la presencia de núcleos urbanos y actividades antropogénicas, como la agricultura y la ganadería. Sin embargo, el escaso caudal de los ríos comparado con el elevado volumen intercambiado de agua por las mareas resulta en un efecto casi despreciable de las aguas fluviales sobre las rías (Álvarez-Salgado *et al.*, 1996; Bode *et al.*, 2011).

A pesar de la existencia de numerosos estudios de hidrografía y movimientos de nutrientes en las rías gallegas, la mayoría de estos estudios se encuadran en las Rías Baixas localizadas hacia el sur del Cabo Finisterre, con las que existen claras diferencias con las rías del norte del Cabo Finisterre (Rías Altas) (Dale *et al.*, 2004; Bode & Varela, 1998). Debido a la orientación de las Rías Baixas (Nordeste-Suroeste), el efecto del afloramiento se acentúa, lo que determina una gran producción primaria en la zona que podría explicar la elevada presión pesquera y de acuicultura locales que soportan estas rías, mientras que las Rías Altas presentan variedad de orientaciones. Así, la escasez de estudios en las Rías Altas y, en concreto, las particularidades de la Ría de A Coruña en cuanto a forma de la misma o la existencia de numerosos núcleos de población cercanos (Varela & Prego, 2003) en comparación con el resto de Rías Altas que presentan un estado casi original (Bode *et al.*, 2011), hacen que este estudio sea necesario y novedoso para conocer el funcionamiento de este particular ecosistema costero así como su influencia antropogénica.

Objetivo

El objetivo de este trabajo es evaluar la influencia relativa de los aportes fluviales y marinos de nutrientes inorgánicos (concentración de nitrógeno inorgánico disuelto, DIN por sus siglas en inglés *dissolved inorganic nitrogen*) y de materia orgánica (nitrógeno orgánico particulado, PON, por sus siglas en inglés *particulate organic nitrogen* y $\delta^{15}\text{N}$ del seston) en la Ría de A Coruña a escala estacional y espacial.

Hipótesis: Las concentraciones de DIN, PON y el $\delta^{15}\text{N}$ del seston del estuario son el resultado de la mezcla conservativa de fuentes marinas y fluviales. La producción *in situ*, la pérdida y los aportes laterales son despreciables.

Material y Métodos

Descripción del área de estudio

El estudio fue llevado a cabo en la Ría de A Coruña (Noroeste de España) enmarcada dentro de las Rías Altas. Esta ría es un complejo sistema caracterizado por un gradiente de salinidad proporcionado por el río Mero, y formado en su parte interna por el estuario de la Ría do Burgo y la bahía de A Coruña (Figura 1). La Ría do Burgo recibe escasos aportes fluviales del río Mero (Bode *et al.*, 2011), se encuentra parcialmente encerrada por una playa que forma una barrera (Playa de Sta. Cristina) y presenta un marcado gradiente de salinidad. Con una longitud total de 4 km y una profundidad media de 2 m, la Ría do Burgo presenta las características propias de un estuario mareal donde la influencia del río Mero se hace notar en superficie por el gradiente de salinidad (González, 1975; Gomez-Gesteira *et al.*, 1999). La bahía de A Coruña, con 6 km de largo, una profundidad media de 25 m, un área de 24 km² y una desembocadura de 3 km de amplitud, se caracteriza por una gran influencia de las aguas oceánicas (Varela *et al.*, 2001; Varela & Prego, 2003) con un área portuaria y un rompeolas. La presencia de un rompeolas en el área portuaria de la bahía modifica la circulación del estuario, elevando el tiempo de residencia de sus aguas circundantes y generando procesos de acumulación (Gomez-Gesteira *et al.*, 1999).

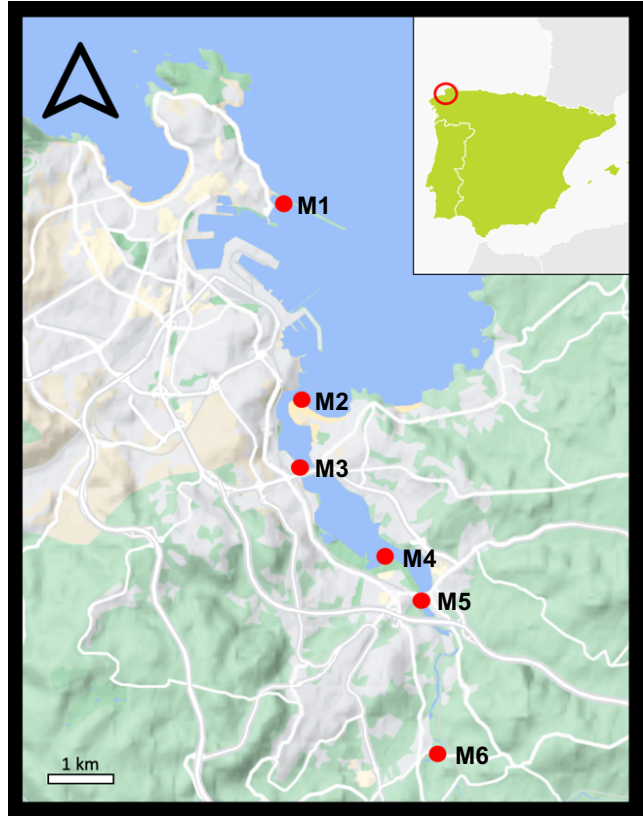


Figura 1. Localización y mapa de la Ría de A Coruña con la ubicación de las diferentes estaciones de muestreo.

El río Mero es el principal aporte de agua dulce al estuario. El río Mero y sus afluentes presentan un área de captación de 345 km² y su canal principal se alarga 46 km finalizando en la Ría do Burgo. Presenta un caudal medio anual de 6,6 m³ s⁻¹, del cual aproximadamente el 70% es obtenido de la precipitación, con un período de crecida situado entre diciembre y marzo y un mínimo en septiembre (Gómez-Gesteira *et al.*, 1999). De todas formas, el caudal del río está regulado por el embalse de Cecebre, el cual proporciona suministro de agua a la ciudad de A Coruña y sus alrededores, por lo que el caudal es modificado independientemente de la precipitación. Los aportes de nutrientes inorgánicos del río Mero se consideran menos importantes que los aportes de los regímenes de afloramientos, especialmente en la bahía (Varela & Prego, 2003). Además, en ambos márgenes de la ría se encuentran núcleos urbanos con elevadas densidades de población, especialmente a ambos lados de la Ría do Burgo y en la parte oeste de la bahía de A Coruña, ocupada por la ciudad de A Coruña (~240.000 habitantes en el momento del estudio).

Variables meteorológicas

La intensidad del afloramiento en el área se estimó calculando el transporte de Ekman de los vientos superficiales por kilómetro de costa como índice de afloramiento (km³ s⁻¹ km⁻¹). Los datos fueron obtenidos del Instituto Español de Oceanografía (<http://www.indicedeafloramiento.ieo.es/>) en una celda de 1 ° × 1 ° centrada en las coordenadas 44°N, 9°W, utilizando datos de presión atmosférica a nivel del mar derivados del modelo WXMAP (González-Nuevo *et al.*, 2014). Los valores positivos de este índice indican períodos de afloramiento neto, mientras que valores negativos indican una acumulación de agua superficial hacia la costa (hundimiento). Los datos diarios de precipitación fueron proporcionados por el observatorio de la Agencia Española de Meteorología (AEMET) en A Coruña (<http://www.aemet.es/>). El caudal del río se calculó a partir de los valores de descarga del embalse de Cecebre (m³ s⁻¹) proporcionados por la autoridad autonómica del agua (<http://augas.cmati.xunta.es/>). Los valores de vertido diario se redujeron en 1 m³ s⁻¹ para dar cuenta del caudal medio de agua divergente del río

para el suministro urbano a la ciudad de A Coruña. Las entradas de agua al río Mero aguas abajo del embalse se consideraron insignificantes (Gómez-Gesteira *et al.*, 1999). Los valores de precipitación, afloramiento y descarga del río se acumularon durante 15 días antes de cada fecha de muestreo.

Muestreo

Se llevaron a cabo once campañas de muestreo en 6 estaciones de muestreo a lo largo de un gradiente de salinidad entre A Telva (zona continental) y el Dique de Abrigo (zona marina) (Tabla 1). Estas estaciones de muestreo se muestrearon con una frecuencia mensual entre febrero de 2011 y enero del 2012, con la excepción de abril de 2011. Los muestreos se realizaron durante la pleamar en agua de superficie recogida desde los puentes existentes o desde la costa usando un envase de policarbonato de 10 L, previamente lavado con ácido, y atado con un cabo de poliéster de 5 m.

Tabla 1. Localización de las diferentes estaciones de muestreo (Figura 1), siendo la distancia medida en línea recta desde la estación de A Telva (Kilómetro 0).

Estación	Código	Distancia (km)	Coordenadas	
			<i>Latitud N</i>	<i>Longitud W</i>
Dique de Abrigo	M1	9,1	43,36874	-8,38578
Praia Sta. Cristina	M2	6,1	43,34172	-8,38357
Ponte A Pasaxe	M3	5	43,33209	-8,38278
Acea da Ama	M4	3,2	43,3211	-8,36703
Ponte O Temple	M5	2,4	43,3154	-8,3597
A Telva (carretera)	M6	0	43,29426	-8,35683

VARIABLES ANALIZADAS EN EL AGUA

La temperatura y salinidad del agua se midieron con una sonda (YSI Modelo 30) en el momento de muestreo. A continuación, se tomaron alícuotas que fueron almacenadas de acuerdo con los análisis específicos que se iban a realizar en el material particulado (concentración de PON y $\delta^{15}\text{N}$ en PON) y concentración de DIN.

Las concentraciones de DIN (suma de nitrato, nitrito, y amonio disuelto en el agua) se determinaron en muestras preservadas mediante congelación (-20°C) y analizadas colorimétricamente en un sistema de flujo segmentado (Technicon Braun-Luebbe AAll) siguiendo Grasshoff *et al.*, 1983).

Las muestras de seston se obtuvieron mediante la filtración al vacío de 1 L de agua a través de filtros GF/F, y se almacenaron congeladas (-20°C) hasta su procesamiento para estimar su concentración en nitrógeno (PON) y la composición isotópica de nitrógeno ($\delta^{15}\text{N}$). Los filtros se descongelaron y se secaron (50°C, 24 h) antes de encapsularse en cápsulas de estaño para ser analizadas en un analizador elemental (Carlo Erba CHNSO 11008) acoplado a un espectrómetro de masas de relación isotópica (Finnigan Mat Delta Plus). La abundancia natural de los isótopos de N se expresó como $\delta^{15}\text{N}$ siguiendo la fórmula:

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = \left[\left(\frac{{}^{15}\text{N}_{\text{muestra}}: {}^{14}\text{N}_{\text{muestra}}}{{}^{15}\text{N}_{\text{std}}: {}^{14}\text{N}_{\text{std}}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

donde el estándar (std) es el N_2 atmosférico. La precisión de las medidas fue <0,05‰ estimada mediante la utilización de los estándares IAEA-N-2, IAEA-N-A y IAEA-NO-3.

Mezclas conservativas

Se emplearon modelos de mezcla simple entre dos fuentes, marina y fluvial, para estimar la contribución de cada una de ellas al nitrógeno disuelto y seston del estuario (Bouillon *et al.*, 2011). El modelo considera una mezcla conservativa de dos fuentes representadas por el Dique de Abrigo (M1) y A Telva (M6) a partir de la salinidad medida en la Ría de A Coruña.

Las mezclas conservativas en términos de concentraciones para el DIN y el PON a lo largo del gradiente de salinidad se determinaron mediante la siguiente ecuación:

$$E_s = \left(\frac{E_M - E_D}{Sal_M - Sal_D} \right) Sal_s + E_D$$

donde E es la concentración del elemento (PON o DIN), Sal representa la salinidad, y los subíndices se refieren a la fuente marina (M), fuente fluvial (D), y al punto de muestreo a lo largo del gradiente de salinidad (S).

Si se incluye en el modelo de mezcla conservativa puede ser evaluada usando el $\delta^{15}N$, empleando la siguiente ecuación (descrita aquí para el PON):

$$\delta^{15}N_s = \frac{Sal(PON_D \delta^{15}N_D - PON_M \delta^{15}N_M) + Sal_D PON_M \delta^{15}N_M - Sal_M PON_D \delta^{15}N_D}{SalS(PON_D - PON_M) + Sal_D PON_M - Sal_M PON_D}$$

Donde Sal es la salinidad en el punto de muestreo, PON la concentración de PON y $\delta^{15}N$ la composición isotópica del PON en la fuente marina (M), en la fluvial (D) y en el punto de muestreo correspondiente a lo largo del gradiente de salinidad (S).

Los resultados obtenidos mediante las ecuaciones anteriores representaron los valores esperados que se obtendrían para una mezcla conservativa. A los valores observados se le restaron estos valores esperados (tanto para las concentraciones de DIN y PON como para la el $\delta^{15}N$ del seston), obteniéndose así unos excesos:

$$\text{Exceso (DIN, PON, } \delta^{15}N) = \text{valores observados} - \text{valores esperados}$$

Estos valores fueron representados en gráficas respecto a la salinidad de cada estación de muestreo, los valores por encima de los valores obtenidos mediante el modelo de mezclas conservativas (valores positivos) indican un aporte local (i.e. producción o aporte externo), y los valores por debajo de los valores obtenidos mediante el modelo de mezclas conservativas (valores negativos) indican un déficit local (i.e. consumo).

Análisis estadísticos

Las relaciones entre las variables de nitrógeno estudiadas, DIN, PON y $\delta^{15}N$ en seston, y el índice de afloramiento se analizaron con el coeficiente de correlación no paramétrica de ρ de Spearman. La relación entre las variables de nitrógeno a lo largo del gradiente de salinidad se analizó mediante un análisis de regresión lineal. Todos estos análisis se realizaron con el p programa de análisis estadístico IBM SPSS Statistics versión 24.

Resultados

Variables meteorológicas y temperatura y salinidad del agua superficial

El área de estudio se encuentra sometida a fenómenos de afloramiento estacional que suelen comenzar en primavera, aunque durante el periodo de estudio, 2011 y 2012, estos eventos tuvieron lugar entre febrero y junio de 2011 y los meses de agosto y octubre de 2011, con un pico máximo de intensidad en junio ($82 \text{ km}^3 \text{ s}^{-1} \text{ km}^{-1}$) (Figura 2A). En cuanto a la pluviosidad, el período de lluvias intensas abarcó exclusivamente noviembre y diciembre de 2011, mientras que el periodo más seco ocurrió en los meses de septiembre y octubre (Figura 2B). Los valores de caudal del río Mero muestran, en general, un bajo aporte de aguas fluviales. El flujo del río alcanzó valores elevados en los periodos entre febrero y marzo de 2011, descendiendo progresivamente hasta alcanzar los valores mínimos en verano, y aumentando nuevamente en diciembre 2011 y enero 2012. El valor máximo se observó en febrero 2011, $120 \text{ hm}^3 \text{ s}^{-1}$ (Figura 2C).

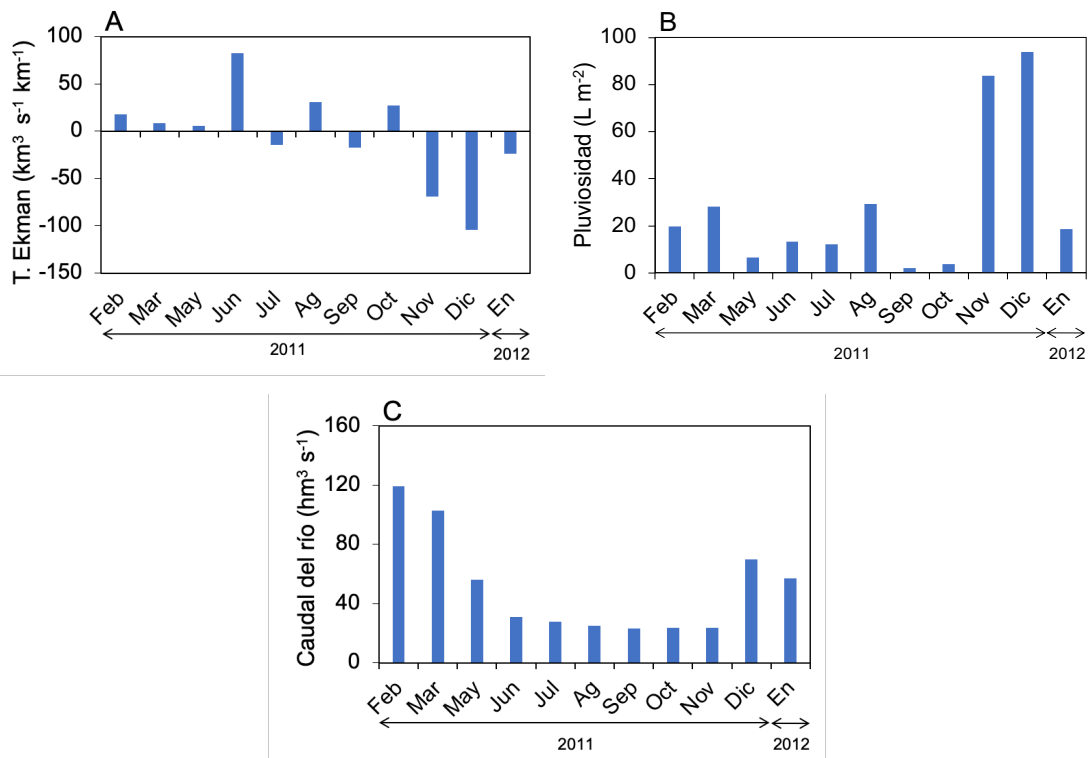


Figura 2. Valores mensuales del transporte Ekman ($\text{km}^3 \text{ s}^{-1} \text{ km}^{-1}$) (A), precipitaciones (L m^{-2}) (B) y el caudal del río Mero ($\text{hm}^3 \text{ s}^{-1}$) (C) durante el periodo de estudio.

Los valores de temperatura del agua superficial a lo largo de la Ría de A Coruña presentaron una elevada variación estacional en las partes más externas de la ría, mientras que el entorno fluvial presentó una escasa variación a lo largo del periodo de estudio. Así, las diferencias estacionales fueron mucho mayores (de hasta 14°C de diferencia) en las estaciones de muestreo externas (M4-M6) que en las internas (M1-M3) (hasta 5°C) (Figura 3A). De esta forma, las variaciones estacionales de temperatura en una misma estación de muestreo fueron mayores que las diferencias entre los valores medios de todas las estaciones de muestreo. En cuanto a la salinidad existe un perfil descendente desde la estación M1 a la M6 (Figura 3B). Cabe destacar la gran variación estacional de la salinidad en la estación M5 (O Temple, con valores entre 1 y 29), probablemente debida a la variación de precipitaciones, con máximos valores de salinidad coincidentes con los periodos secos. Para la estación M1 (Dique de Abrigo) y la estación M6 (A Telva), la variación es prácticamente inexistente, con valores en torno a 35 de salinidad y valores correspondientes a aguas dulces respectivamente.

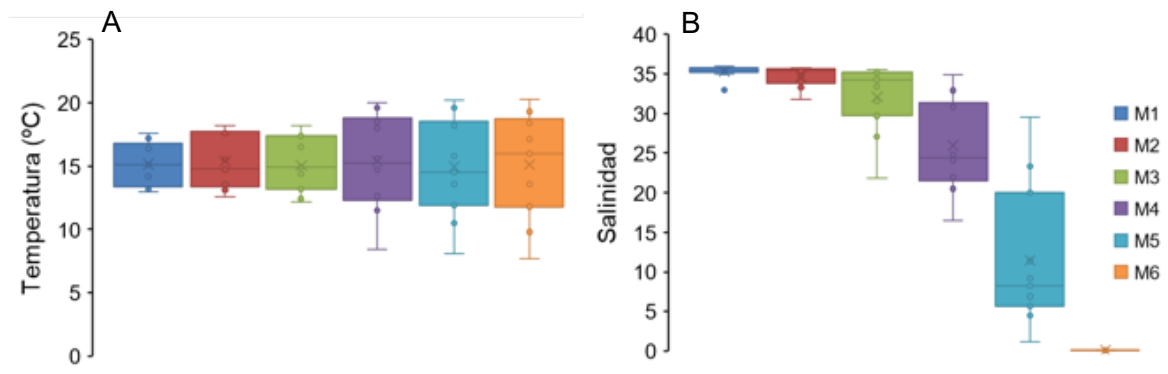


Figura 3. Valores mensuales de temperatura (A) y de salinidad (B) para las diferentes estaciones de muestreo (M1-M6).

Variaciones estacionales de las concentraciones de DIN, PON, y $\delta^{15}N$ en seston

Con el fin de simplificar las figuras, se comentarán las variaciones estacionales de las concentraciones de DIN, PON y $\delta^{15}N$ en seston en 4 de las 6 estaciones estudiadas, que incluyen las estaciones de A Telva (M6) y O Temple (M5), representativas del entorno fluvial y del estuario más interno, respectivamente, y las estaciones del Dique de Abrigo (M1) y la Praia de Sta. Cristina (M2), representativas de la zona con mayor influencia marina.

Con respecto al DIN, se observa un comportamiento similar en las estaciones más interiores (A Telva y O Temple) con valores elevados durante todo el año, alcanzando la máxima concentración en enero (230 μM). La única excepción es en agosto, cuando las concentraciones bajan en torno a 0 en ambas estaciones (Figura 4A). Las estaciones más externas (el Dique y Sta. Cristina) muestran un comportamiento similar entre ellas pero, al contrario a las estaciones más internas, mostrando concentraciones muy bajas durante todo el año. Al igual que con las estaciones más internas, la única excepción es el mes de agosto, pero al contrario que en las estaciones internas, en las de influencia marina este mes es cuando se observaron las concentraciones máximas en ambas estaciones, 100 y 70 μM , respectivamente. Las mayores concentraciones de PON se alcanzan en mayo (11,15 μM) y en octubre (9,78 μM), en O Temple y en A Telva respectivamente, mientras que en Sta. Cristina se alcanzan en noviembre (8 μM) y en el Dique en junio (4 μM) (Figura 4B).

Finalmente, el $\delta^{15}N$ en seston mostró un comportamiento más estable a lo largo del año en comparación con las anteriores variables. Así, los valores medios anuales fueron de 11,23‰, 5,54‰ y 5,39‰ en A Telva, Sta. Cristina y el Dique respectivamente. Durante todo el periodo de muestreo no se observaron grandes desviaciones de estos valores salvo en noviembre de 2011 donde la relación isotópica se empobreció hasta alcanzar valores de 8,27‰; 0,44‰; 2,93‰ para las estaciones de A Telva, Sta. Cristina y el Dique respectivamente (Figura 4C). Los valores de $\delta^{15}N$ más enriquecidos en las estaciones oceánicas, el Dique y Sta. Cristina, se observaron en julio y junio respectivamente, con valores de 6,64‰ y 7,37‰. Este enriquecimiento en la señal isotópica del seston coincide con el

periodo de máximo afloramiento (Ver Sección “Relaciones del DIN, PON y $\delta^{15}\text{N}$ en seston respecto al índice de afloramiento”).

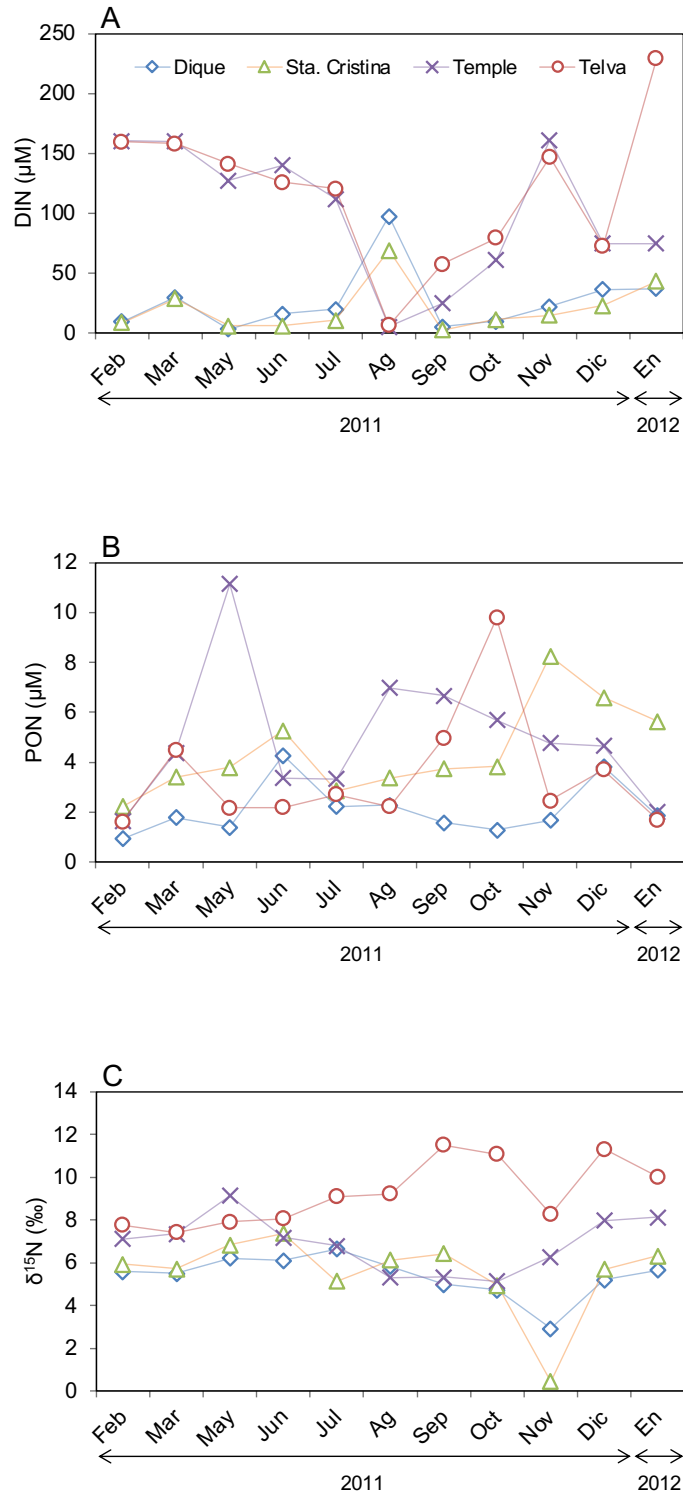


Figura 4. Valores mensuales de DIN (A), PON (B) y $\delta^{15}\text{N}$ (C) en las cuatro estaciones de muestreo seleccionadas.

Relaciones del DIN y PON respecto al $\delta^{15}\text{N}$ en seston

Las concentraciones de DIN están correlacionadas positivamente con los valores de $\delta^{15}\text{N}$ en seston (ρ Spearman=0,385, $p=0,002$, $N=65$) (Figura 5A). Por el contrario, no existe una correlación significativa entre la concentración de PON ni con la señal isotópica del seston (ρ Spearman=0,033, $p>0,05$, $N=65$) (Figura 5B) ni con la concentración de DIN (ρ Spearman=0,385, $p>0,05$, $N=65$, no se muestran los datos).

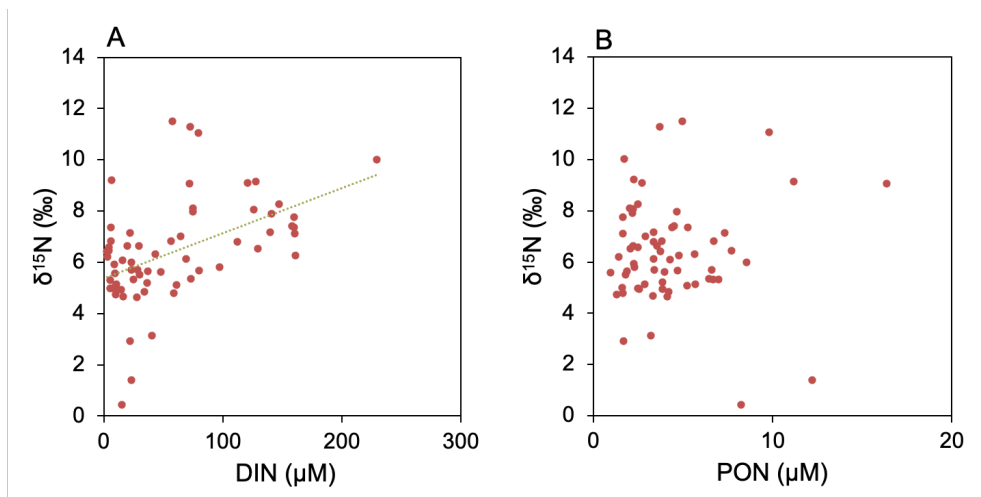


Figura 5. $\delta^{15}\text{N}$ en seston con respecto a la concentración de DIN (A) y PON (B).

Relaciones del DIN, PON y $\delta^{15}\text{N}$ en seston respecto al índice de afloramiento

Se estudiaron las variaciones de DIN, PON y $\delta^{15}\text{N}$ en la estación del Dique de Abrigo (M1) con respecto al índice de afloramiento, escogida por su mayor influencia oceánica. Mientras que el DIN no mostró relación con el índice de afloramiento (ρ Spearman=-0,164, $p>0,05$, $N=11$) (Figura 6A), se observó un descenso de la concentración de PON con el aumento de la intensidad de afloramiento (Figura 6B) aunque no era una relación significativa (ρ Spearman=-0,018, $p>0,05$, $N=11$). Al igual que las variables anteriores, la señal isotópica de N muestra cierta tendencia a aumentar con el índice de afloramiento (Figura 6C), pero esta relación tampoco es significativa (ρ Spearman=0,345, $p>0,05$, $N=11$).

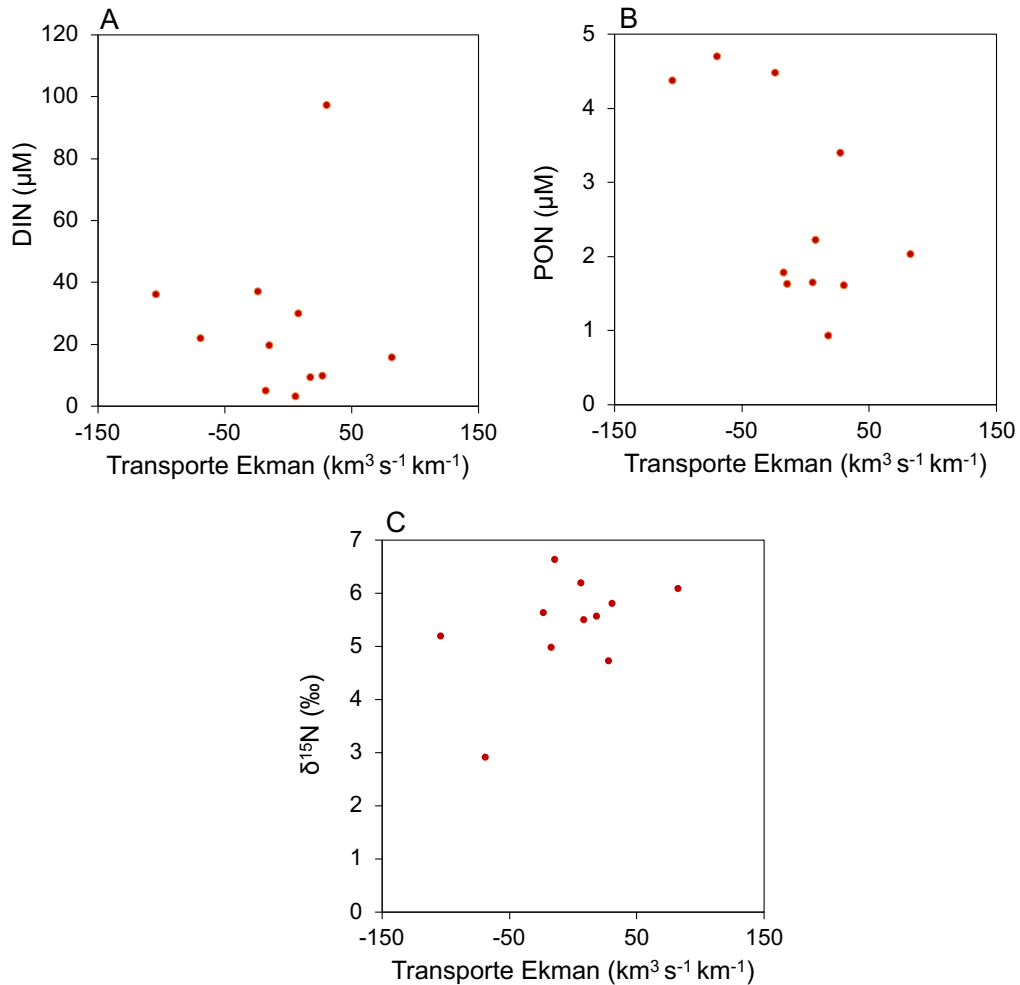


Figura 6. Perfil de DIN (A), PON (B) y $\delta^{15}\text{N}$ (C) respecto al índice de afloramiento.

Variación espacial a lo largo de la Ría de A Coruña

Todas las variables estudiadas (DIN, PON y $\delta^{15}\text{N}$) mostraron, de forma general, una gran variación a lo largo del gradiente de salinidad. Existe un descenso en la concentración de DIN hacia zonas marinas ($F=3,563$, $p=0,06$) con valores que varían entre 0 y 230 μM a lo largo de toda el área de estudio con la máxima concentración observada en el entorno más fluvial (Figura 7A). Sin embargo, la concentración de PON no muestra un patrón claro de descenso en función de la salinidad ($F=0,467$, $p=0,497$) y la mayor parte de sus valores oscilan en torno a 2 y 8 μM a lo largo de todo el gradiente de salinidad (Figura 7B), encontrando valores máximos ($>10 \mu\text{M}$) tanto en zonas salobres como de influencia más oceánica. Para la $\delta^{15}\text{N}$ del seston se observa un perfil que disminuye significativamente hacia

zonas marinas ($F=3,936$, $p=0,05$) (Figura 7C) con valores medios de $5,4\text{‰}$, que oscilan entre $0,4$ y $7,4\text{‰}$, en zonas con mayor influencia marina (salinidad >30), mientras que los valores más elevados (en torno a $9,2$ y con valores máximos de 12‰) fueron encontrados en estaciones con una mayor influencia fluvial y salinidades menores.

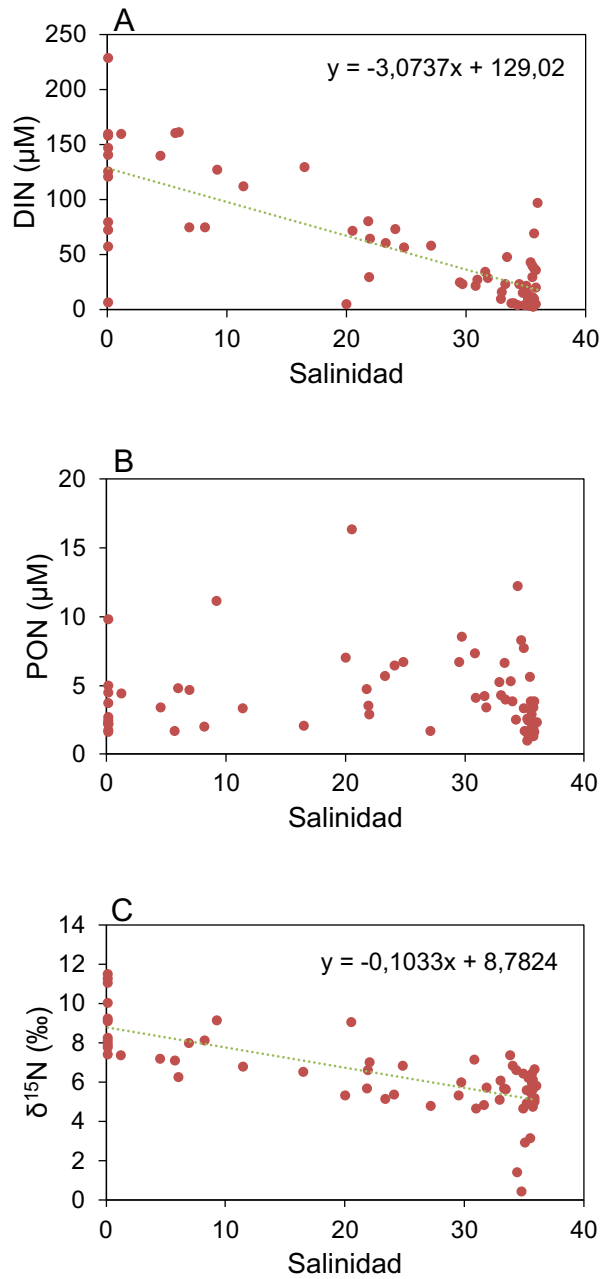


Figura 7. Perfiles de DIN (A), PON (B) y de $\delta^{15}\text{N}$ (C) respecto de la salinidad a lo largo de la Ría de A Coruña.

Comportamiento del DIN, PON y el $\delta^{15}\text{N}$ en seston en la mezcla estuarina

Los resultados muestran que ninguna variable se corresponde con un modelo conservativo de mezcla a largo del gradiente de salinidad (Figura 8). En cuanto a la concentración de DIN, parece existir un exceso con respecto a lo esperado para la mezcla conservativa en zonas de baja salinidad mientras que este exceso no se observa en zonas de salinidad más elevada (Figura 8A). Por el contrario, la concentración de PON muestra un claro exceso en todo el rango de salinidad de lo que debería de esperarse para una mezcla conservativa (Figura 8B). De forma general, para el $\delta^{15}\text{N}$ en seston se observa un empobrecimiento general de su señal con respecto a lo esperado (Figura 8C). Finalmente cabe destacar, la inexistencia de patrones de exceso/defecto coincidentes con los procesos de afloramiento para ninguna de las tres variables estudiadas (Figura 8).

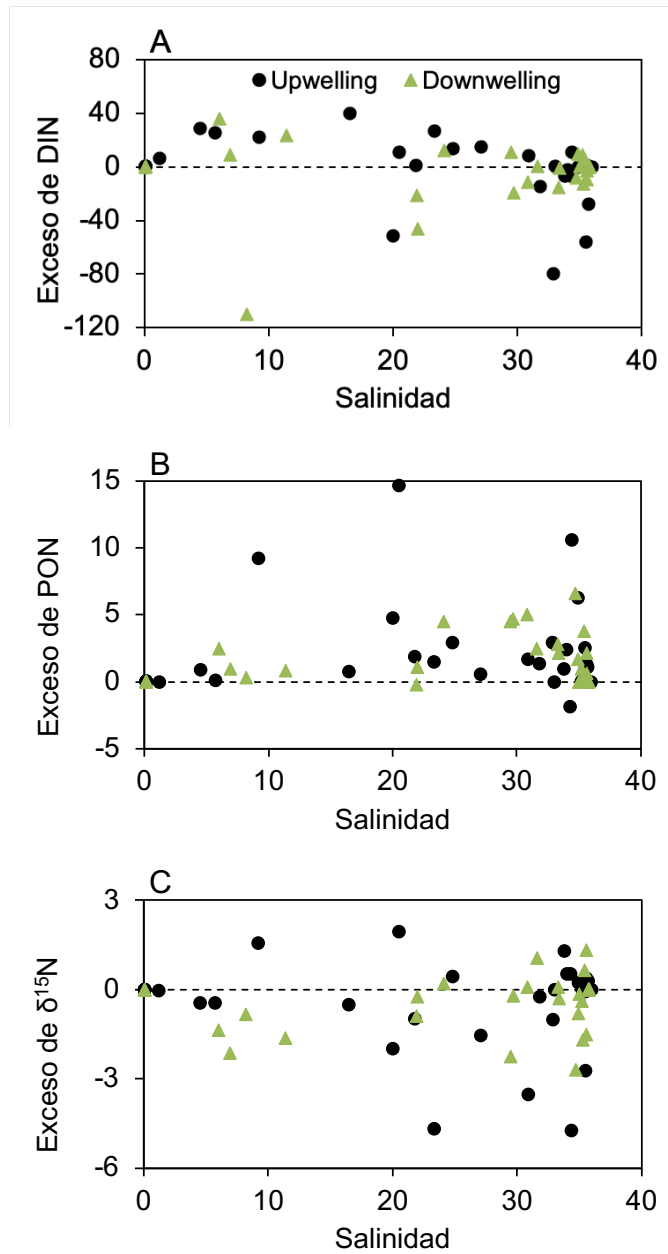


Figura 8. Perfiles de DIN (A), PON (B) y de $\delta^{15}\text{N}$ (C) en época de afloramiento (círculos negros) y no afloramiento (triángulos verdes) respecto de la salinidad de las diferentes estaciones de muestreo de la Ría de A Coruña.

Discusión

Los resultados muestran que las concentraciones de nutrientes (DIN y PON) y el $\delta^{15}\text{N}$ del seston no son el resultado de una mezcla conservativa de fuentes marinas y fluviales. Por ello, se determinan los fenómenos estacionales o que ocurren en las diferentes partes del estuario y que pueden ayudar a explicar la producción *in situ*, la pérdida y los aportes laterales de nutrientes presentes en el estuario.

Variación estacional

Nitratos, nitritos y amonio constituyen el DIN, aunque el componente principal es el nitrato. Las concentraciones elevadas de este elemento se encuentran normalmente asociadas a factores antropogénicos. Sus variaciones estacionales en el entorno fluvial (A Telva) están representadas por las condiciones locales del río Mero (Sabater *et al.*, 1990; Perona *et al.*, 1999) ya que, de forma general, las precipitaciones junto con la escorrentía de suelos fertilizados (ricos en nitrógeno) incrementan la concentración del DIN en el río (Boyer *et al.*, 2006). Sin embargo, en este estudio se ha constatado que las variables más influyentes en este entorno son las diferencias de caudal determinadas por la presa de Cecebre (correlación 4entre concentración de DIN en M6 y caudal, ρ Spearman=609, $p=0.04$). Así, el embalse de Cecebre podría ser el causante principal de las variaciones del DIN, en el que las cuencas que drenan en el mismo llevan consigo aportes de nitrógeno antropogénico provenientes de los fertilizantes de la agricultura (actividad muy común en esta zona) (Serrano *et al.*, 2015) y de una elevada densidad ganadera (Palleiro *et al.*, 2012). Los picos máximos de concentraciones de DIN en este entorno ribereño se observaron a finales de otoño e invierno, coincidentes con los del estudio realizado por Da Silva *et al.* (2019) en el río Valiñas, afluente del río Mero, causados por el lixiviado del nitrógeno de los suelos altamente fertilizados. Además, trabajos de modelización realizados por Rodríguez-Blanco *et al.* (2013) en la provincia de A Coruña estimaron que el 77% de nitrato detectado en las aguas fluviales proviene de tierras agrícolas, y en particular de las áreas de pastizales. Las variaciones estacionales del DIN en la parte más interna de la Ría do Burgo (O

Temple, M5) muestran una clara influencia de la cuenca fluvial, con una variación estacional de la concentración de DIN semejante a la observada en A Telva (M6). En las estaciones más externas de la Ría de A Coruña, encuadradas en la bahía de A Coruña, la concentración de DIN parece comportarse de forma similar en ambas (estaciones del Dique de Abrigo y Sta. Cristina). Esto puede ser debido a procesos de acumulación, ya que se ha demostrado que las aguas de esta zona presentan un elevado tiempo de permanencia provocando una ligera eutrofización, pero con inferiores concentraciones de DIN a las encontradas en las estaciones más internas de A Telva y O Temple (Bode *et al.*, 2014). Ante la ausencia de relación entre las concentraciones de DIN y el índice de afloramiento en la bahía, la fuerte mezcla vertical causada por las mareas y el intenso tráfico marítimo del puerto (Varela & Prego, 2003) facilitan la remineralización bentónica de la materia orgánica determinando un aumento de DIN en el mes de agosto. Esto coincide con lo observado en el estudio de Nogueira *et al.* (1997) en la Ría de Vigo.

Las concentraciones de PON de la capa superficial del agua, no parece estar relacionado con las concentraciones de DIN y sus mayores concentraciones fueron encontrados en mayo en la parte interna de la ría do Burgo (O Temple) correspondientes con el *bloom* algal de primavera. Estos *blooms* parecen ser mucho más importantes en la ría que el afloramiento (Varela *et al.*, 2001). Los procesos de retención de la materia orgánica, escasa renovación y sin influencia de episodios de afloramientos determinan la concentración de PON en el Dique (Varela *et al.*, 2001) que alcanza su máximo en junio.

El $\delta^{15}\text{N}$ es un trazador muy útil para conocer la fuente de la que proviene la materia analizada (Schubert *et al.*, 2013). Así, fuentes antropogénicas presentan un elevado $\delta^{15}\text{N}$ debido a los intensos procesos de nitrificación, desnitrificación del nitrato y volatilización del amonio, proceso que lleva asociado un alto fraccionamiento (Mariotti *et al.*, 1981) que se hace visible en la estación fluvial de A Telva. El escaso caudal de este río determina que esta señal se pierda casi por completo a su llegada a la parte más interna de la ría do Burgo (O Temple) y cuyo máximo enriquecimiento de la señal en esta estación coincide con el *bloom* de primavera en mayo y podría deberse al procesamiento de la materia orgánica (Middelburg & Nieuwenhuize,

1998). Sin embargo, en la parte más externa de la ría (estaciones de la zona de la bahía: Sta. Cristina y el Dique), los fenómenos de afloramiento característicos de la zona pueden determinar un incremento en el $\delta^{15}\text{N}$ debido al enriquecimiento en ^{15}N de las aguas más profundas (Montoya, 2008). De esta forma se observa un ligero enriquecimiento en la señal del seston durante el mes de agosto, aunque no existe una relación entre el índice de afloramiento y la señal isotópica en las muestras de este estudio.

Variación espacial

La potencial relación lineal entre la salinidad y las diferentes variables estudiadas (DIN, PON y $\delta^{15}\text{N}$) puede ser usado como índice de conservación en la mezcla estuarina. Si bien los datos fueron tomados en los diferentes meses del año y se analizaron de manera conjunta en este apartado, resulta necesario remarcar que una desviación en el comportamiento conservativo podría ser causado por cambios estacionales (Gago *et al.*, 2005), además de las determinadas posteriormente.

La concentración del DIN presenta una reducción con respecto a la salinidad a lo largo del estuario. Estas grandes variaciones permiten distinguir dos ambientes claramente distintos: la bahía de A Coruña (bajas concentraciones de DIN) y la Ría do Burgo (concentraciones más elevadas) (Viana & Bode, 2015). Las elevadas densidades de población cercanas al estuario y las actividades antropogénicas de la cuenca de drenaje del río Mero y afluentes (como la fertilización de los suelos, aguas residuales, erosión del suelo) incrementan la concentración del DIN de forma considerable (Liu *et al.*, 2009). A pesar de las altas concentraciones de DIN en el entorno fluvial, la escasa influencia del río a lo largo del estuario hace que las concentraciones sean muy elevadas en zonas de agua dulce en comparación con zonas marinas. El comportamiento del DIN a lo largo de la mezcla estuarina no parece seguir un modelo conservativo, ya que en las zonas de salinidades más bajas (0-20) se constataron aportes de DIN. Este exceso respecto a lo esperado en una mezcla conservativa podría estar causado por la mezcla de las aguas debido a la acción de las mareas dando lugar a la resuspensión de los sedimentos ricos en materia orgánica (Treguer & Queguiner, 1989) que son finalmente

mineralizados en amonio y nitrificados (aumentando así el DIN) (Tobias *et al.*, 2003) o por aportes externos provenientes del río Trabe que desemboca en el estuario y podría llevar consigo elevadas concentraciones de DIN.

Con respecto al PON, sus concentraciones muestran estabilidad a lo largo del estuario con mayores valores observados en zonas medias estuarinas (salinidades en torno a 20). Este componente no parece seguir un modelo conservativo, en el que hay que destacar un claro aporte de resuspensión de partículas del fondo marino a lo largo de la Ría do Burgo, pero mayor en zonas salobres que podría estar causado por una remineralización bentónica (Nogueira *et al.*, 1997) acentuada por el elevado tiempo de residencia de sus aguas en el estuario. Además, el *bloom* algal que incrementa la materia orgánica podría llevar consigo un aumento de PON. Sin embargo, para concluir realmente la fuente de este aporte externo es necesario la determinación de la $\delta^{15}\text{N}$ del PON.

De esta manera, se observan valores elevados de $\delta^{15}\text{N}$ en zonas fluviales, y el empobrecimiento de la señal isotópica hacia zonas marinas. Los valores más empobrecidos en $\delta^{15}\text{N}$ en la zona de la bahía podrían determinar la gran influencia marina del estuario (marcada influencia mareal y poca influencia del caudal fluvial), donde la mezcla del agua resulta ser un mecanismo efectivo para la dilución isotópica en el área estuarina que primeramente está enriquecida en ^{15}N fluvial (Raimonet *et al.*, 2013). Así, la composición del seston estuárico estará constituido en su mayoría por materia de origen marino con baja señal isotópica de ^{15}N (Bode *et al.*, 2014). El coincidente empobrecimiento de $\delta^{15}\text{N}$ con un aumento de concentración del PON podría postular que este último proviene del fraccionamiento de la señal isotópica del nitrato por el fitoplancton, proceso más frecuente en ambientes con elevados tiempos de residencia como este estuario, lo que dirige al aumento de la proporción del isótopo ligero en la materia orgánica particulada y el enriquecimiento en ^{15}N del nitrato (Waser *et al.*, 1998; Vos *et al.*, 2005). Otro estudio realizado por Viana & Bode (2015) con macroalgas de la Ría de A Coruña también determinó la existencia de un gradiente decreciente de $\delta^{15}\text{N}$ en macroalgas y de nutrientes hacia zonas marinas, debido al dominio de las fuentes antropogénicas de nitrógeno. En casos en donde apenas existe impacto

antropogénico parece no existir este patrón descrito anteriormente. Por ejemplo, en las rías de Ortigueira, O Barqueiro y Viveiro (Bode *et al.*, 2011) se observaron gradientes espaciales de concentraciones y señales isotópicas que difieren de las contempladas en este estudio, a pesar de su similitud con la Ría de A Coruña en cuanto a influencia marina y escasos caudales de los ríos vertientes se refieren.

Conclusiones

La especial morfología de la Ría de A Coruña determina que los procesos que transcurren en el interior del estuario son diferentes de los que tienen lugar en la bahía o parte externa de la ría. De esta forma, en el interior del estuario los aportes de nutrientes provienen probablemente de procesos dominantes de remineralización bentónica forzada por la acción mareal, caracterizados por un empobrecimiento de la $\delta^{15}\text{N}$ en el seston. Sin embargo, en la bahía los valores enriquecidos de $\delta^{15}\text{N}$ en seston sugieren que los procesos de afloramiento y acumulación son los que determinan el aumento de nutrientes. De la misma forma, la variación estacional en las distintas zonas parece estar determinada por diferentes procesos: en el entorno fluvial las condiciones meteorológicas y la presa de Cecebre determinan la variación estacional mientras que las zonas salobres y marinas están determinadas por procesos primaverales de incremento de radiación solar y vientos que dan lugar a los afloramientos. La singularidad morfológica de la ría y sus aportes, sumado a las elevadas densidades de población, hacen que esta ría sea un escenario singular para el estudio de otras variables oceánicas. Además, debido a la importancia del fondo marino en la zona estuárica en los procesos de aporte de nutrientes en la zona y a la escasa influencia del río Mero sobre la ría, este estudio puede dar información de base respecto a las actividades de dragado ambiental que se van a realizar en esta zona.

Bibliografía

Agencia Estatal de Meteorología (AEMET), consultado 10 diciembre 2021:

<http://www.aemet.es/>

Álvarez-Salgado, X., Rosón, G., Pérez, F., Figueiras, F. & Pazos, Y. 1996, "Nitrogen cycling in an estuarine upwelling system, the Ria de Arousa (NW Spain). I. Short-time-scale patterns of hydrodynamic and biogeochemical circulation", *Marine Ecology Progress Series*, vol. 135, pp. 259-273.

Augas de Galicia, consultado 10 diciembre 2021: <https://augasdegalicia.xunta.gal>

Bauer, J., Cai, W., Raymond, P., Bianchi, T., Hopkinson, C. & Regnier, P. 2013, "The changing carbon cycle of the coastal ocean", *Nature*, vol. 504, no. 7478, pp. 61-70.

Bergfur, J. 2013, "Temporal variation in carbon and nitrogen isotope ratios of aquatic biota in two contrasting boreal streams.", *Fundamental and Applied Limnology*, vol. 182, no. 3, pp. 205-218.

Berto, D., Rampazzo, F., Noventa, S., Cacciatore, F., Gabellini, M., Aubry, F., Girolimetto, A. & Brusà, R. 2013, "Stable carbon and nitrogen isotope ratios as tools to evaluate the nature of particulate organic matter in the Venice lagoon", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 135, pp. 66-76.

Bode, A., Fernández, C., Mompeán, C., Parra, S., Rozada, F., Valencia-Vila, J. & Viana, I.G. 2014, "Differential processing of anthropogenic carbon and nitrogen in benthic food webs of A Coruña (NW Spain) traced by stable isotopes", *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, vol. 106, pp. 198-206.

Bode, A., Varela, M. & Prego, R. 2011, "Continental and marine sources of organic matter and nitrogen for rías of northern Galicia (Spain)", *Marine Ecology Progress Series*, vol. 437, pp. 13-26.

Bode, A. & Varela, M. 1998, "Primary production and phytoplankton in three Galician Rias Altas (NW Spain): seasonal and spatial variability", *Scientia Marina*, vol. 62, no. 4, pp. 319-330.

Bouillon, S., Connolly, R. & Gillikin, D. 2011, "Use of stable isotopes to understand food webs and ecosystem functioning in estuaries", *Treatise on Estuarine and Coastal Science*, vol. 7, pp. 143-173.

Boyer, E., Howarth, R., Galloway, J., Dentener, F., Green, P. & Vörösmarty, C. 2006, "Riverine nitrogen export from the continents to the coasts", *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 20, no. 1.

Da Silva, R., Pisani, B., García-Rendueles, A., García, A., Lado, M. & Paz, A. 2019, "Exportación de nitrato soluble de la cuenca agroforestal del río Valiñas en A Coruña, España", *Revista Científica Agropecuaria*, vol. 23, no. 1, pp. 49-62.

- Dale, A., Prego, R., Millward, G. & Gómez-Gesteira, M. 2004, "Transient oceanic and tidal contributions to water exchange and residence times in a coastal upwelling system in the NE Atlantic: the Pontevedra Ria, Galicia", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 49, no. 3, pp. 235-248.
- Dittmar, T., Koch, B. & Jaffé, R. 2009, "Tools for studying biogeochemical connectivity among tropical coastal ecosystems" in *Ecological connectivity among tropical coastal ecosystems*, Springer, pp. 425-455.
- Figueiras, F., Labarta, U. & Reiriz, M. 2002, "Coastal upwelling, primary production and mussel growth in the Rías Baixas of Galicia" in *Sustainable increase of marine harvesting: fundamental mechanisms and new concepts*, Springer, pp. 121-131.
- Gago, J., Álvarez-Salgado, X., Nieto-Cid, M., Brea, S. & Piedracoba, S. 2005, "Continental inputs of C, N, P and Si species to the Ría de Vigo (NW Spain)", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 65, no. 1, pp. 74-82.
- Gomez-Gesteira, M., Montero, P., Prego, R., Taboada, J., Leitao, P., Ruiz-Villarreal, M., Neves, R. & Perez-Villar, V. 1999, "A two-dimensional particle tracking model for pollution dispersion in A Coruña and Vigo Rias (NW Spain)", *Oceanologica Acta*, vol. 22, no. 2, pp. 167-177.
- González, N. 1975, "Composición bioquímica y medio ambiente de *Venerupis decussata* y *Venerupis pullastra* en la Ría del Pasaje, La Coruña", *Boletín Instituto Español de Oceanografía*, vol. 194, pp. 1-44.
- Gonzalez-Nuevo, G., Gago, J. & Cabanas, J. 2014, "Upwelling index: a powerful tool for marine research in the NW Iberian upwelling system", *Journal of Operational Oceanography*, vol. 7, no. 1, pp. 47-57.
- Herbert, R. 1999, "Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems", *FEMS Microbiology Reviews*, vol. 23, no. 5, pp. 563-590.
- Instituto Español de Oceanografía (IEO), consultado 10 diciembre 2021: <http://www.indicedeafloramiento.ieo.es/>
- Liénart, C., Savoye, N., Bozec, Y., Breton, E., Conan, P., David, V., Feunteun, E., Grangeré, K., Kerhervé, P. & Lebreton, B. 2017, "Dynamics of particulate organic matter composition in coastal systems: a spatio-temporal study at multi-systems scale", *Progress in Oceanography*, vol. 156, pp. 221-239.
- Liu, X., Yu, Z., Song, X. & Cao, X. 2009, "The nitrogen isotopic composition of dissolved nitrate in the Yangtze River (Changjiang) estuary, China", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 85, no. 4, pp. 641-650.
- Malet, N., Sauriau, P., Ryckaert, M., Malestroit, P. & Guillou, G. 2008, "Dynamics and sources of suspended particulate organic matter in the Marennes-Oléron oyster farming bay: Insights from stable isotopes and microalgae ecology", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 78, no. 3, pp. 576-586.

- Mariotti, A., Germon, J., Hubert, P., Kaiser, P., Letolle, R., Tardieux, A. & Tardieux, P. 1981, "Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles; illustration for the denitrification and nitrification processes", *Plant and Soil*, vol. 62, no. 3, pp. 413-430.
- Middelburg, J. & Nieuwenhuize, J. 1998, "Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary", *Marine Chemistry*, vol. 60, no. 3-4, pp. 217-225.
- Montoya, J. 2008. "Nitrogen stable isotopes in marine environments", *Nitrogen in the marine environment*, vol. 2, pp. 1277-1302.
- Nogueira, E., Pérez, F. & Rios, A. 1997, "Seasonal patterns and long-term trends in an estuarine upwelling ecosystem (Ria de Vigo, NW Spain)", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 44, no. 3, pp. 285-300.
- Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M., Taboada-Castro, M. & Taboada-Castro, M. 2012, "Dissolved and particulate metals in the Mero River (NW Spain): factors affecting concentrations and load during runoff events", *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 43, no. 1-2, pp. 88-94.
- Perona, E., Bonilla, I. & Mateo, P. 1999, "Spatial and temporal changes in water quality in a Spanish river", *Science of The Total Environment*, vol. 241, no. 1, pp. 75-90.
- Peterson, B., Howarth, R. & Garritt, R. 1985, "Multiple stable isotopes used to trace the flow of organic matter in estuarine food webs", *Science*, vol. 227, no. 4692, pp. 1361-1363.
- Raimonet, M., Guillou, G., Mornet, F. & Richard, P. 2013, "Macroalgae $\delta^{15}\text{N}$ values in well-mixed estuaries: Indicator of anthropogenic nitrogen input or macroalgae metabolism?", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 119, pp. 126-138.
- Rodríguez-Blanco, M., Taboada-Castro, M., Palleiro, L. & Taboada-Castro, M. 2013, "Analysing the influence of different monitoring strategies on nutrient yield estimation from a small rural catchment in NW Spain", *Transboundary Water Management Across Borders and Interfaces: Present and Future Challenges*, pp. 16-20.
- Sabater, F., Sabater, S. & Armengol, J. 1990, "Chemical characteristics of a mediterranean river as influenced by land uses in the watershed", *Water Research*, vol. 24, no. 2, pp. 143-155.
- Schubert, P., Karez, R., Reusch, T. & Dierking, J. 2013, "Isotopic signatures of eelgrass (*Zostera marina* L.) as bioindicator of anthropogenic nutrient input in the western Baltic Sea", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 72, no. 1, pp. 64-70.
- Serrano, L., Palleiro, L., Rodríguez-Blanco, M., Taboada-Castro, M. & Taboada-Castro, M. 2015, "Preliminary assessment of the riverine nitrogen concentration and load in an agroforestry basin in NW Spain", *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 46, no. 1, pp. 326-331.

- Tesi, T., Miserocchi, S., Goni, M., Langone, L., Boldrin, A. & Turchetto, M. 2007, "Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials and surficial sediments from the western Adriatic Sea (Italy)", *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, vol. 73, no. 3-4, pp. 431-446.
- Tobias, C., Giblin, A., McClelland, J., Tucker, J. & Peterson, B. 2003, "Sediment DIN fluxes and preferential recycling of benthic microalgal nitrogen in a shallow macrotidal estuary", *Marine Ecology Progress Series*, vol. 257, pp. 25-36.
- Treguer, P. & Queguiner, B. 1989, "Seasonal-variations in conservative and nonconservative mixing of nitrogen-compounds in a west european macrotidal estuary", *Oceanologica Acta*, vol. 12, no. 4, pp. 371-380.
- Varela, M. & Prego, R. 2003, "Hydrography and phytoplankton in an isolated and non-pristine ria area: the A Coruña Harbour (NW Spain)", *Acta Oecologica*, vol. 24, no. 2, pp. 113-124.
- Varela, M., Prego, R., Belzunce, M. & Salas, F. 2001, "Inshore–offshore differences in seasonal variations of phytoplankton assemblages: the case of a Galician Ria Alta (Ria de A Coruña) and its adjacent shelf (NW of Spain)", *Continental Shelf Research*, vol. 21, no. 16-17, pp. 1815-1838.
- Viana, I. & Bode, A. 2015, "Variability in $\delta^{15}\text{N}$ of intertidal brown algae along a salinity gradient: differential impact of nitrogen sources", *Science of the Total Environment*, vol. 512, pp. 167-176.
- Voss, M., Liskow, I., Pastuszak, M., Rüb, D., Schulte, U. & Dippner, J. 2005, "Riverine discharge into a coastal bay: A stable isotope study in the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea", *Journal of Marine Systems*, vol. 57, no. 1, pp. 127-145.
- Waser, N., Harrison, P., Nielsen, B., Calvert, S. & Turpin, D. 1998, "Nitrogen isotope fractionation during the uptake and assimilation of nitrate, nitrite, ammonium, and urea by a marine diatom", *Limnology and Oceanography*, vol. 43, no. 2, pp. 215-224.