

**Universitat de Barcelona**  
**Facultat de Biologia – Departament d'Ecologia**

**Nutrient dynamics and metabolism in Mediterranean streams  
affected by nutrient inputs from human activities**

Dinàmica de nutrients i metabolisme en rius Mediterranis afectats per entrades  
de nutrients procedents de l'activitat humana

**Gora Canals Merseburger**  
**2006**

## 8. Synthesis: N cycling in human-altered streams



## Introduction

A full understanding of the N cycling in lotic systems is crucial given the increasing influence of human activities on the eutrophication of streams and rivers (Inwood *et al.* 2005). Knowledge of stream ecosystem processes involved in nutrient dynamics and metabolism in human-altered streams (i.e., receiving point and diffuse sources) is currently limited. In-stream N cycling has not yet been quantified in human-altered streams (Inwood *et al.* 2005). On the other hand, N uptake and whole-stream metabolism are likely to be linked in pristine streams (Webster *et al.* 2003), but what happens with this relationship in human-altered streams remains unclear. Here we aim to synthesize and relate results from the previous chapters on nutrient dynamics and metabolism in two human-altered streams, firstly by quantifying how the different studied biogeochemical processes contribute to remove dissolved inorganic nitrogen (DIN) from point and diffuse sources, and secondly by examining relationships between N uptake and metabolism rates. We focus on N dynamics given that human activities are increasing fluxes of N in stream ecosystems, altering substantially the global cycle of N with negative environmental consequences (Vitousek *et al.* 1997). Increasing the current scientific understanding of this human-caused global change is important to lessen the impacts of human activities on stream and downstream ecosystems.

## Overview of methodological approaches

In Chapter 4, we examined longitudinal net changes in stream nutrient concentrations below a point source in the two study streams. Based on ammonium ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) processing lengths (Snet, see Chapter 4) estimated from net decreases in  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration along a reach located below the point source, we estimated potential nitrification rates for the downstream reach of La Tordera. These nitrification rates were calculated as  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  uptake rates (Stream

Solute Workshop 1990; see chapter 5), by dividing the product of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration at the top of the reach (mg/L) times discharge (L/s) by the product of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  processing length (m) times wetted perimeter (m). These nitrification rates may overestimate actual rates because we assume that the decrease in  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration along the reach (i.e., total net removal) is all due to nitrification and part of it could also be due to  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  uptake. In streams with low  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentrations ( $\leq 3 \mu\text{g N/L}$ ), nitrification rates ranged from less than 3% to 20% of the total  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  uptake rates (Dodds *et al.* 2000, Mulholland *et al.* 2000, Tank *et al.* 2000). In other pristine streams, nitrification rates accounted for 40-57% of the total  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  uptake rates (Hamilton *et al.* 2001, Merriam *et al.* 2002, Ashkenas *et al.* 2004). Nitrification rates may represent a greater part of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  uptake rates in streams with higher  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentrations (such as our study streams). Upstream of the point source input, nitrification rates were estimated by using a multiple regression that included  $\log_{10}$  of nitrification rates from below the input as dependent variable and  $\log_{10}$  of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration and stream discharge as independent variables ( $R^2 = 0.43$ ,  $P = 0.034$ ). In the case of Gurri, we were able to estimate just one nitrification rate because net longitudinal decline in  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration downstream of the point source occurred only on one sampling date (July 2002). In chapter 5, we quantified retention (as uptake rates, in  $\text{mg N m}^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and nitrate ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ) above and below the point source in the two study streams. We calculated total uptake of DIN by summing uptake rates of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ . In chapters 6 and 7, we measured rates of stream potential denitrification and whole-stream metabolism, respectively.

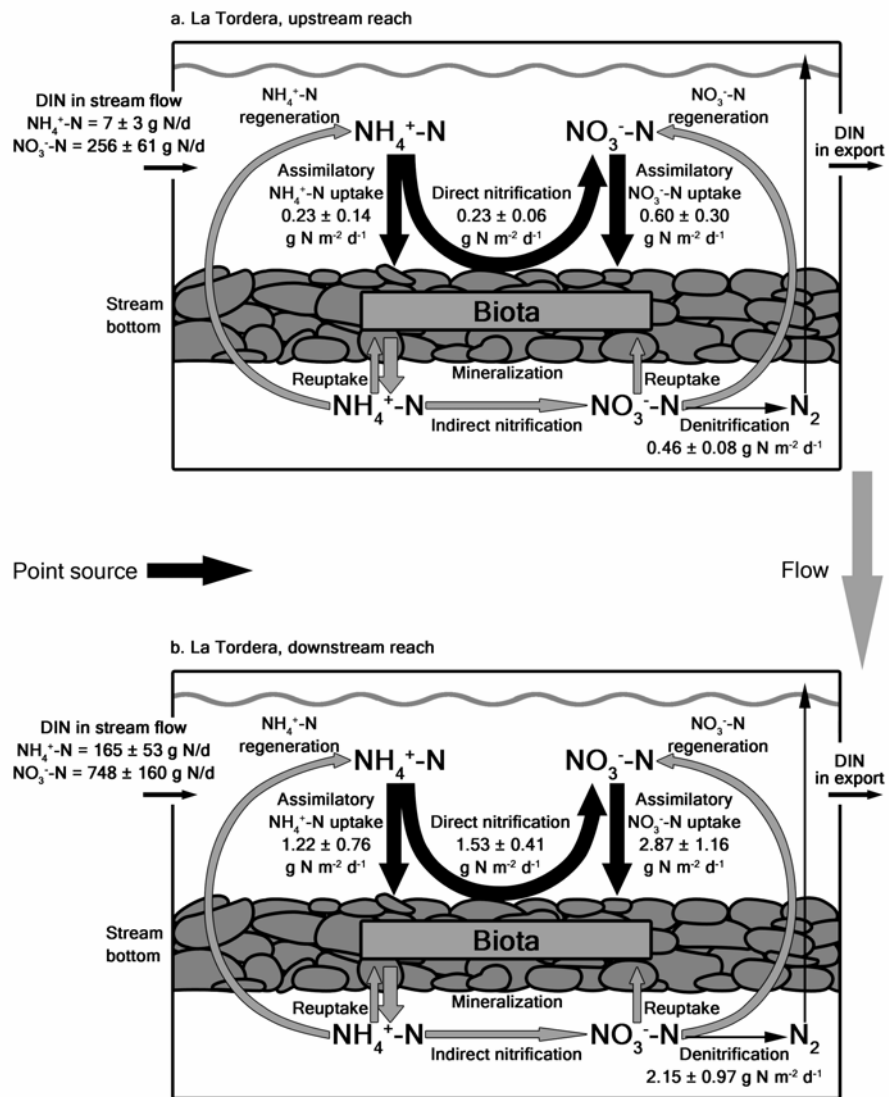
To examine relationships between N uptake and metabolism rates, we compared measured DIN uptake rates (i.e., sum of  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  uptake rates) with N demand estimated from whole-stream metabolism measurements. To estimate N demand based on metabolism rates, we followed the approach of Webster *et al.* (2003). Total N demand was estimated by summing autotrophic and heterotrophic N demand. Autotrophic N demand was estimated by using a

photosynthetic quotient (PQ, the molar ratio of O<sub>2</sub> evolved to CO<sub>2</sub> fixed) of 1.2 (Wetzel and Likens 2000) to convert O<sub>2</sub> production during gross primary production (GPP) to C fixation. Then we estimated autotrophic N demand as 70 % of GPP (Webster *et al.* 2003). Heterotrophic N demand was estimated from R measurements. We calculated heterotrophic R as whole-stream R minus autotrophic R (30 % GPP) and minus oxygen use by nitrification (2 moles O<sub>2</sub> per mole N oxidized). Respiration was converted from O<sub>2</sub> to C using a respiratory quotient (RQ, moles of CO<sub>2</sub> evolved per moles O<sub>2</sub> consumed) of 0.85 (Bott, 1996). We then calculated heterotrophic production as 0.28 times R (Cole and Pace, 1995). The N demand of this production was calculated using a C:N molar ratio of 5 (Fenchel *et al.* 1998). We examined Pearson's correlations between measured and estimated N demand separately for the two reaches of La Tordera and Gurri streams using the SPSS<sup>®</sup> statistical package (for Windows, version 13.0, SPSS Inc., Chicago, Illinois).

### N dynamics in La Tordera stream

In La Tordera, N demand as NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N tended to be higher than NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N demand upstream and downstream of the point source (Fig. 8.1). Percentage of demand for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N (upstream, 26 ± 13 %; downstream 29 ± 10 %) and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N (upstream, 74 ± 13 %; downstream 71 ± 10 %) relative to total N demand was similar between the two reaches. We expected higher demand for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N than for NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N given that most benthic organisms (bacteria, fungi and algae) prefer to take up NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N instead of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N because uptake of the latter requires higher energetic cost. Uptake of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N was greater than NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N uptake early in a <sup>15</sup>N tracer addition conducted in a forested stream (Mulholland *et al.* 2000). Other studies have shown that increasing NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N concentrations may reduce heterotrophic demand for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, reducing competition for this reduced N form between heterotrophs and nitrifiers (Bernhardt *et al.* 2002, Hall *et al.* 2002, Merseburger *et al.* 2005). Nitrifiers are poor competitors for NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N (Verhagen

and Laanbroek 1991, Verhagen *et al.* 1992), and thus, reducing this competition is likely to stimulate nitrification rates (Bernhardt *et al.* 2002, Hall *et al.* 2002, Merseburger *et al.* 2005). We estimated nitrification to be a  $14 \pm 4$  % of total ecosystem respiration upstream of the point source, and a  $41 \pm 3$  % downstream. These results support that  $\text{NH}_4^+$ -N inputs from the point source favor stream nitrifying activity (Fig. 8.1). Mean potential nitrification rates were similar to those of assimilatory  $\text{NH}_4^+$ -N uptake upstream and downstream of the point source. We assumed that  $\text{NH}_4^+$ -N was entirely taken up by nitrifying bacteria, in which case, other primary uptake compartments (i.e., benthic algae and other microbes) would take up DIN from  $\text{NO}_3^-$ -N. Potential nitrification rates estimated for La Tordera stream were three orders of magnitude higher than those reported for prairie (Dodds *et al.* 2000) and forested (e.g., Tank *et al.* 2000, Merriam *et al.* 2002, Mulholland *et al.* 2000) streams. Higher nitrification rates in La Tordera than in these pristine streams may be due not only to our calculation method, but also to higher  $\text{NH}_4^+$ -N concentrations. High demand for  $\text{NO}_3^-$ -N may be due in part to denitrifying activity upstream and downstream of the point source, given that mean potential denitrification rates were almost as high as mean  $\text{NO}_3^-$ -N uptake (Fig. 8.1). Quantification of denitrification rates should be viewed with caution because estimated denitrification rates were potential. Overall, thus, N as  $\text{NH}_4^+$ -N from the WWTP input was rapidly transformed to  $\text{NO}_3^-$ -N via nitrification, and subsequently lost from the water column via denitrification. Our results strongly suggest that in-stream processes (i.e.,  $\text{NH}_4^+$ -N and  $\text{NO}_3^-$ -N retention, nitrification and denitrification) controlled DIN export in La Tordera, despite point source inputs. In-stream capacity to control nitrogen export has been reported for headwater streams, which in general export downstream less than half of the input of DIN from their watersheds (Peterson *et al.* 2001). Our results expand this potential capacity into human-altered streams.



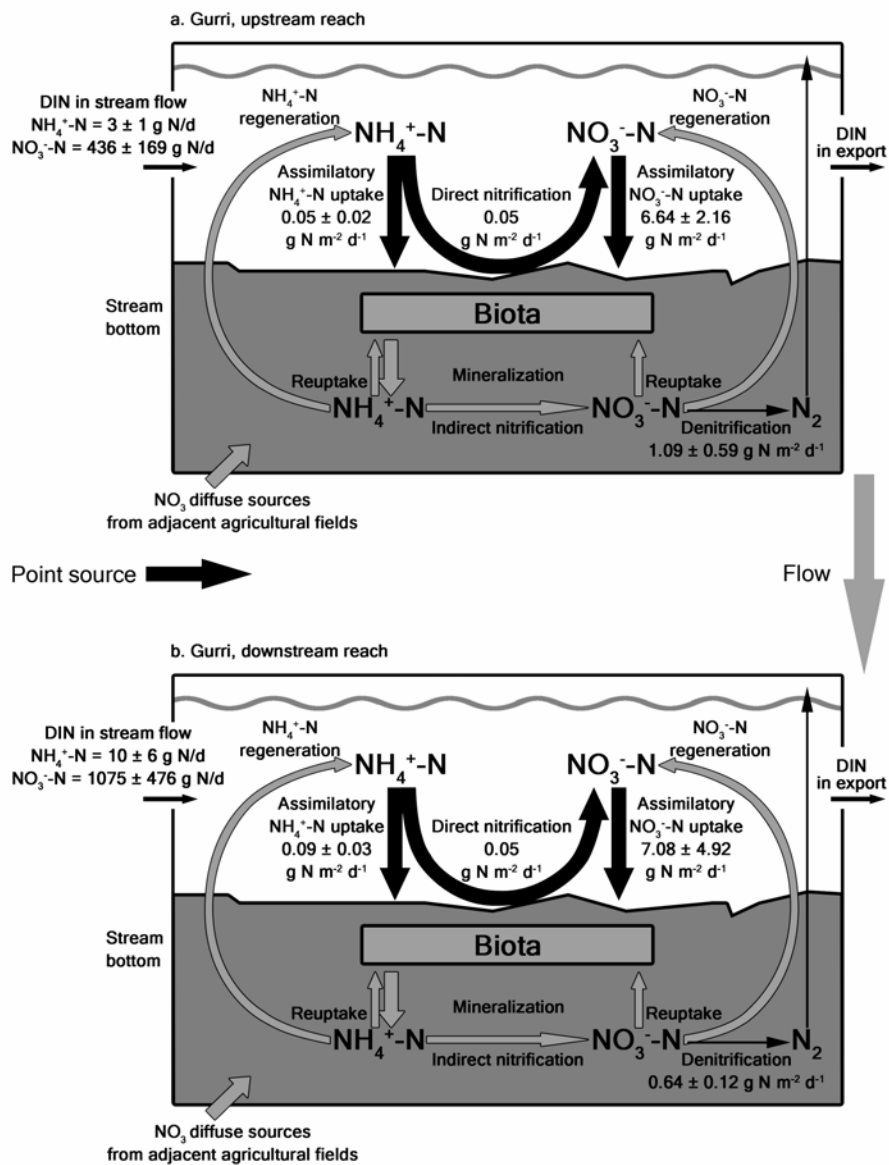
**Fig. 8.1.** Conceptual model of N dynamics (a) upstream and (b) downstream of the point source in La Tordera stream. The figure shows mean  $\pm$  standard error of the studied pathways (black arrows) of N cycling (all in  $\text{g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) through the different chapters of the present study. Expanded from Peterson *et al.* (2001) for headwater stream ecosystems (grey arrows represent pathways represented by these authors that we have not directly quantified).



### **N dynamics in Gurri stream**

Results from the different chapters of this dissertation have shown that land uses modulate the effect of point sources on chemical and functional attributes of the receiving streams. In the case of Gurri, diffuse sources from adjacent agricultural fields were likely to overwhelm the local effect of the point source on these stream attributes. Under this scenario, more than 95 % of N retention was in the form of  $\text{NO}_3^-$ -N upstream and downstream of the point source (Fig. 8.2). We estimated a nitrification rate of  $0.05 \text{ g NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  from the net longitudinal decline in  $\text{NH}_4^+$ -N concentration observed below the point source in July 2002. This rate is within the same range of values reported for other agricultural streams where  $\text{NO}_3^-$ -N account for most of DIN ( $0.11 \text{ g NH}_4^+\text{-N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Kemp and Dodds 2002). We assume that nitrification rates may be similar between the two reaches in Gurri stream (Fig. 8.2), as were for the other studied chemical and functional attributes. Nitrification was likely to account for a low percentage (< 3 %) of whole-stream R in Gurri. On the other hand, denitrification as a pathway to remove N from the water column was less important in Gurri than in La Tordera (Fig. 8.2). Lower denitrification rates in the former than in the latter stream were discussed in Chapter 6 to be the result of differences between the two streams in substrata type and vertical water exchange. Higher  $\text{NO}_3^-$ -N fluxes in Gurri than in La Tordera are likely to result in lower efficiency of denitrifiers to remove N from the water column. Hence, much of the  $\text{NO}_3^-$ -N reaching the channel via diffuse sources in Gurri was probably lost downstream.

This overview of results from the two study streams suggests that in-stream processes can buffer to some extent local inputs of nitrogen from point sources in the forested stream (i.e., La Tordera). However, in the agricultural stream (i.e., Gurri), this capacity is exceeded by additional nitrogen reaching the stream from diffuse sources, resulting in larger exports of DIN in the agricultural than in the forested stream regardless of point source inputs common to both streams.

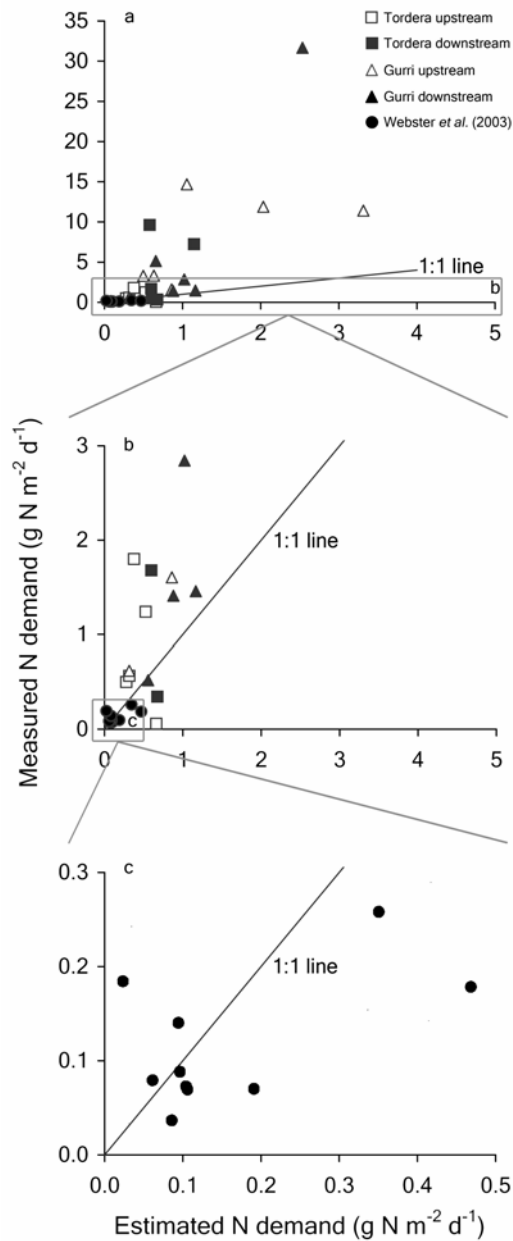


**Fig. 8.2.** Conceptual model of N dynamics (a) upstream and (b) downstream of the point source in Gurri stream. In addition to the point source, diffuse sources are also represented. The figure shows mean  $\pm$  standard error of the studied pathways (black arrows) of N cycling (all in  $\text{g N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) through the different chapters of the present study. Expanded from Peterson *et al.* (2001) for headwater stream ecosystems (grey arrows represent pathways represented by these authors that we have not directly quantified).

### **Coupling between N uptake and metabolism in the study streams**

Whole-stream metabolism (i.e., primary production and respiration) is likely to drive nutrient cycling in pristine streams (Mulholland *et al.* 2001). Hence, N uptake and metabolism rates should be linked in these stream ecosystems. Webster *et al.* (2003) estimated N demand based on *in situ* metabolism measurements, in an attempt to address relationships between carbon metabolism and N uptake. These authors showed a good correspondence for near-pristine streams between measured N uptake and estimated N demand, supporting the importance of metabolism rates driving N cycling. Webster *et al.* (2003) emphasized misunderstanding concerning linkage between N demand and metabolism rates in streams influenced by nutrient inputs from human activities.

Human influences from point and diffuse sources in La Tordera and Gurri streams were reflected in higher concentrations of DIN (in the order of mg N/L) than those (in the order of  $\mu\text{g N/L}$ ) reported by Webster *et al.* (2003) for a variety of pristine streams. Measured and estimated N demand were not correlated in any of the study reaches of the two study streams (Pearson's correlations,  $P > 0.05$ ). Nevertheless, the coupling between measured and estimated N demand was greater for streams studied by Webster *et al.* (2003) and the upstream reach of La Tordera stream (i.e., forested site) than for downstream of the point source and the two reaches of Gurri (i.e., sites receiving nutrients from human activities; Fig. 8.3a). We illustrate (Fig. 8.3b) measured and estimated N demand using scales ( $x$ - and  $y$ -axes) one order of magnitude higher than those reported by Webster *et al.* (2003; Fig. 8.3c). Upstream of the point source in La Tordera, 100 % of the data fitted within these scales. In contrast, downstream of the point source and in the two reaches of Gurri, only ~ 50 % of the data fitted within these ranges. Our results suggest that coupling between measured and estimated N demand becomes weaker with increasing nutrient inputs from human activities to streams. Estimated total demand of N was correlated with heterotrophic N



**Fig. 8.3.** (a) Relationship between measured and estimated N demand for the upstream and the downstream reaches of La Tordera and Gurri streams, and for data published by Webster *et al.* (2003). (b) Data from figure a by using a smaller scale for the y-axis (note that scales of x and y-axes are 10 times those shown in c). (c) Reported by Webster *et al.* (2003). The solid black lines represent 1:1 relationships.

demand (Pearson's correlations: upstream reach of La Tordera,  $R^2 = 0.856$ ,  $P = 0.014$ ; downstream reach of La Tordera,  $R^2 = 0.930$ ,  $P = 0.002$ ; upstream reach of Gurri,  $R^2 = 0.935$ ,  $P = 0.001$ ; downstream reach of Gurri,  $R^2 = 0.927$ ,  $P = 0.001$ ), but not with autotrophic N demand (Pearson's correlations,  $P > 0.05$  in all reaches), indicating dominance of heterotrophic activity in the two reaches of La Tordera and Gurri. Results from whole-stream metabolism (Chapter 7) also showed that the study streams are highly heterotrophic ecosystems. Heterotrophic bacteria can obtain N from organic substrates, and thus, their influence on water column N may be lower than N demand by primary producers (Webster *et al.* 2003). We expected dominance of heterotrophic N demand in the study streams to result in a decoupling between DIN retention and metabolism rates, with estimated N demand greater than measured N demand. Contrary to our expectations, estimated N demand was lower than measured N demand in the study streams (Fig. 8.3). These results indicate the importance of processes contributing to N uptake that are not accounted with the methodology used to estimate metabolism rates, such as denitrification or uptake by submerged roots of riparian vegetation.

### **Implications for the Water Framework Directive**

Understanding of the complex processes controlling nutrient cycling in stream ecosystems needs to be improved (Mulholland *et al.* 2000). Still nowadays, there are many gaps regarding knowledge of ecosystem processes in streams affected by human activities (Paul and Meyer 2001, Inwood *et al.* 2005, Meyer *et al.* 2005, Walsh *et al.* 2005). Improving this understanding will contribute to achieve the aims of the Water Framework Directive (WFD 2000/60/EEC). The directive aims to establish adequate policy practices to prevent further deterioration of streams within human landscapes, and to protect and enhance a good ecological status—defined as that status showing low levels of distortion resulting from human activity, but deviating only slightly from those normally

**Table 8.1.** Symptoms generally associated with the urban stream syndrome. Consistent responses are those observed in multiple studies, whereas inconsistent responses are those that have been observed to increase (↑), decrease (↓), and/or remain unchanged with increased urbanization. Limited research implies the need for more studies before concluding whether responses are consistent or inconsistent.

Feature	Consistent response	Inconsistent response	Limited research
Hydrology	↑ Frequency of overland flow	Baseflow magnitude	
	↑ Frequency of erosive flow		
	↑ Magnitude of high flow		
	↓ Lag time to peak flow		
	↑ Rise and fall of storm hydrograph		
Water chemistry	↑ Nutrients (N, P)	Suspended sediments	
	↑ Toxicants		
	↑ Temperature		
Channel morphology	↑ Channel width	Sedimentation	
	↑ Pool depth		
	↑ Scour		
	↓ Channel complexity		
Organic matter	↓ Retention	Standing stock/inputs	
Fishes	↓ Sensitive fishes	Tolerant fishes	
		Fish abundance/biomass	
Invertebrates	↑ Tolerant invertebrates		Secondary production
	↓ Sensitive invertebrates		
Algae	↑ Eutrophic diatoms	Algal biomass	
	↓ Oligotrophic diatoms		
Ecosystem processes	↓ Nutrient uptake	Leaf breakdown	Net ecosystem metabolism Nutrient retention P:R ratio

From Walsh *et al.* (2005)

associated with stream under undisturbed conditions—that should be achieved by 2015 (WFD 2000/60/EEC). To describe the ecological degradation of streams draining urban areas, Walsh *et al.* (2005) identified the urban stream syndrome based on several symptoms basically related to physical, chemical and biological parameters (Table 8.1). These authors highlighted the lack of functional symptoms to characterize the urban stream syndrome due to limited research on stream nutrient retention or ecosystem metabolism in urban streams. Hence, this dissertation contributes to clarify existing understanding about the processes involved in the functioning of human-altered streams, and thus, to the scientific understanding needed to achieve the WFD aims. Moreover, results from this dissertation allow expanding the concept of ecosystem syndrome due to human-alterations beyond the urban scenarios, by providing insights of stream ecosystem function in agriculturally-influenced scenarios. Knowledge tools, such as the Expert System result of the STREAMES project in which this dissertation

has been developed, are also needed to apply adequate water management strategies that contribute to achieve a good ecological status of streams.

## 9. Conclusions





The general objective of this dissertation was to examine point source (i.e., wastewater treatment plant effluent; WWTP) effects on several physical, chemical and biological attributes of the receiving study streams, and how these effects were reflected in changes in their functional attributes. To examine these point source effects, we selected two reaches located upstream (i.e., reference reach) and downstream (i.e., altered reach) of a point source input in two Mediterranean streams draining catchments with contrasting land uses (forest- and agricultural-dominated). The forested stream had the point source input as the main human influence, and the agricultural stream received diffuse sources from adjacent agricultural fields in addition to the point source. The effects of point sources on stream functional attributes depend on the landscape context. These effects were clear in the forested stream, but were not manifest in the agricultural, where diffuse sources overwhelmed the local effect of the point source input. The forested stream showed resilient capacity in front of the local disturbance (i.e., point source nutrient inputs). A summary of observed point source effects is given in Table 9.1. The conclusions of this dissertation are as follows:

1. In the forested stream, water velocity significantly increased downstream of the point source input relative to upstream, but changes between the two reaches in width of the wet channel, water depth or stream discharge were not significant. In contrast, discharge significantly increased downstream of the point source in the agricultural stream, with the consequent increases in water velocity, depth and channel width. Hence, the point source decreased water residence time downstream of its input in the two streams. The point source effects on the hydrology of the study streams also varied over time due to their irregular hydrological regime. The point source contribution to downstream discharge was higher at lower discharges up to 100 % of the downstream flow during summer. Therefore, the point source also shifted the hydrologic regime of the two study streams from intermittent to permanent.

**2.** The point source significantly increased the concentration of all studied nutrients (ammonium,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ; nitrate,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ; soluble reactive phosphorus, SRP; dissolved organic carbon, DOC) in the forested stream. Most important effects occurred for  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  and SRP concentrations, which were between 1-2 orders of magnitude higher at the downstream than at the upstream reach during the study period. An increase of twofold was observed for  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  and dissolved inorganic nitrogen (DIN) concentrations, and of threefold for DOC. Molar ratios among nutrients (i.e., DIN:SRP) and among N forms (i.e.,  $\text{NO}_3^-:\text{NH}_4^+$ ) were significantly lower downstream than upstream of the point source in the forested stream. This effect on molar ratios may influence the development of biofilm communities, and affect how nutrients are cycled within the stream. In the agricultural stream, only concentration of SRP was significantly higher (2 times) at the downstream than at the upstream reach. In this stream, the local effect of the point source was overwhelmed by diffuse sources from adjacent agricultural fields, especially for  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  and DOC.

**3.** In the forested stream, nutrient inputs from the point source increased habitat weighted chlorophyll *a* and biomass (ash free dry mass; AFDM) in 75 and 67 % of study cases, respectively. Nevertheless, inconsistency of the increases on few dates resulted in lack of overall statistically significant point source effect. In the agricultural stream, habitat weighted chlorophyll *a* and biomass were significantly higher (3 and 2 times, respectively) at the downstream than at the upstream reach. The interaction of multiple factors affecting biofilm development may mask the effect of a single factor, thereby explaining lack of general increases in biomass and chlorophyll *a* under nutrient inputs from the point source.

**4.** In-stream processes resulted in net decreases in  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  concentration, and in net increases in  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  concentration, along a reach located below the point source in the forested stream. Net changes in DIN concentrations were not

significant along this reach. Inputs of  $\text{NH}_4^+$ -N from the WWTP to the stream were likely to represent hot spots for nitrifying activity, resulting in a net transformation of reduced N forms into oxidized, and thus, increasing downstream transport of  $\text{NO}_3^-$ -N.

**5.** Retention efficiency of  $\text{NH}_4^+$ -N and  $\text{PO}_4^{3-}$ -P significantly decreased downstream of the point source relative to upstream in the forested stream (on average, uptake length—thereafter Sw—of  $\text{NH}_4^+$ -N and  $\text{PO}_4^{3-}$ -P increased 4 and 5 times, respectively, below the point source input). Retention efficiency of  $\text{NO}_3^-$ -N was already low (Sw within the Km range) above the point source, which did not affect retention efficiency of this nutrient. In the agricultural stream, retention efficiency of  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N and  $\text{PO}_4^{3-}$ -P was very low regardless of reach location (nutrient Sw were within the Km range upstream and downstream of the point source). Diffuse sources of nutrients from adjacent agricultural fields were likely to overwhelm in-stream efficiency to retain and transform nutrients in this stream.

**6.** The point source did not show significant effects on biological demand (i.e., mass transfer coefficients) of  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N and  $\text{PO}_4^{3-}$ -P in the two study streams. Biological demand for  $\text{NH}_4^+$ -N and  $\text{NO}_3^-$ -N was not related with  $\text{NH}_4^+$ -N or  $\text{NO}_3^-$ -N concentrations. In contrast, biological demand for  $\text{PO}_4^{3-}$ -P decreased with increasing SRP concentration and became saturated at highest SRP concentrations. This latter relationship remained significant when combining our results with those from literature, indicating that SRP concentration is a common and important factor regulating  $\text{PO}_4^{3-}$ -P biological demand across diverse streams.

**7.** In-stream nutrient retention capacity (i.e., uptake rates—thereafter U) was affected by the magnitude of the point source contribution to downstream nutrient loads. The relative change in  $\text{NH}_4^+$ -N U downstream of the point source relative

to upstream (i.e.,  $(U_{\text{down.}} - U_{\text{up.}})/U_{\text{up.}}$ ) in the forested stream was magnified by increasing the relative point source contribution to downstream  $\text{NH}_4^+$ -N loads (i.e.,  $(\text{load}_{\text{down.}} - \text{load}_{\text{up.}})/\text{load}_{\text{up.}}$ ). This relationship indicated the important role of nitrification of  $\text{NH}_4^+$ -N from the point source in this stream. In the agricultural stream, the relative change in  $\text{NH}_4^+$ -N U between the two reaches was magnified under increasing the relative contribution of the point source to downstream loads of  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N and DOC.

**8.** Denitrification played an important role as a net sink for N from the stream water column in the forested stream, especially during low flow conditions (upstream, 37.1 % of DIN; downstream, 26.8 % of DIN). In the agricultural stream, the percentage of N removal relative to  $\text{NO}_3^-$ -N influx was low (upstream,  $2.4 \pm 1.4$  %; downstream,  $0.8 \pm 0.2$  %), and thus, N removal by denitrification was not able to compensate the amount of N entering the stream channel via diffuse sources. In the forested stream, potential denitrification rates ( $\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) and the denitrification efficiency ( $\text{mg N g AFDM}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) significantly increased downstream of the point source in 50 % of studied cases. Significant increases in denitrification rates (between 3 and 14 times) coincided with lowest discharges. Significant increases in denitrification efficiency (between 2 and 11 times) coincided with greatest relative contribution of the point source to downstream DOC loads. In the agricultural stream, potential denitrification rates and denitrification efficiency did not significantly increase downstream of the point source relative to upstream. Lack of point source effect on denitrification rates was coherent with lack of point source effect on the factors that may control these rates, such as deficit of dissolved oxygen (DO) or concentrations of  $\text{NO}_3^-$ -N and DOC, in this stream.

**9.** Denitrification rates and denitrification efficiency measured at the downstream reach were positively related with DO deficit and  $\text{NO}_3^-$ -N concentration, and negatively with stream discharge. Results from laboratory experiments support

this finding. In the agricultural stream, denitrification rates were positively related with  $\text{NO}_3^-$ -N concentration. No other relationships were found between these rates and the rest of examined factors (i.e., water temperature, DO deficit, discharge and DOC concentration).

**10.** Daily rates of gross primary production (GPP) were higher downstream than upstream of the point source in the forested and the agricultural stream on 70 % of sampling dates. In the forested stream, mean ( $\pm$  SE) daily rates of GPP were  $2.9 \pm 0.6 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  at the upstream reach, and  $5.7 \pm 0.9 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  at the downstream reach. In the agricultural stream, mean ( $\pm$  SE) daily rates of GPP were  $7.3 \pm 2.7 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  at the upstream reach, and  $11.8 \pm 3.3 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  at the downstream reach. Daily rates of respiration (R) significantly increased downstream of the point source in the forested stream. In particular, mean rates of R were twofold at the downstream reach ( $16.9 \pm 4.2 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) than at the upstream reach ( $7.7 \pm 1.1 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Daily rates of R were higher downstream than upstream of the point source in 70 % of study cases in the agricultural stream, but inconsistency of the increases on few dates resulted in lack of overall statistically significant point source effect. Daily rates of R in the agricultural stream averaged  $20.6 \pm 6.7 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  at the upstream reach, and  $21.0 \pm 6.5 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  at the downstream reach. Generalizations on variation in metabolism rates across streams draining catchments with contrasting land uses can be attainable, but specific attributes of each stream may reduce the effective application of such generalizations.

**11.** No statistical differences in daily rates of net ecosystem production (NEP) or the GPP:R ratio were found between the two reaches in each study stream. Highly negative rates of NEP and GPP:R ratios  $< 1$  in the two reaches of the two study streams indicated that respiration dominated whole-stream metabolism, and probably underlined the special importance of heterotrophic activity associated with DOC inputs from point and diffuse sources.

**12.** Point source inputs of  $\text{NH}_4^+$ -N in the forested stream favored stream metabolism, which was likely to be driven by nitrifying activity. The importance of this activity was indicated by greater decoupling between GPP and R downstream than upstream of the point source. Nitrification is part of autotrophic productivity that is not accounted with the method used to measure daily rates of whole-stream metabolism, but that contributes to whole-stream R. The important role of nitrification below the point source in the forested stream was also indicated by positive relationships between daily rates of GPP and R versus  $\text{NH}_4^+$ -N concentration, and by the negative relationship between NEP and  $\text{NH}_4^+$ -N concentration. Contrary to the forested stream, point source inputs were likely to favor photoautotrophic metabolism in the agricultural stream. There, daily rates of GPP were positively related with SRP concentration. This latter relationship was not observed for daily rates of R. Hence, increases in SRP also resulted in increases in the GPP:R ratio.

**13.** Demand of N estimated from *in situ* metabolism measurements was not correlated with measured N demand (i.e., DIN U) in any of the study reaches of the forested or the agricultural stream. Nevertheless, decoupling between measured and estimated N demand was clearly minor for the upstream reach of the forested stream (i.e., site with lowest human influence) than for the downstream reach and the two reaches of the agricultural stream (i.e., sites receiving nutrient inputs from human activities). Hence, coupling between carbon metabolism and N uptake in stream ecosystems is likely to become weaker with increasing anthropogenic nutrient inputs.

**Table 9.1.** Percentage of study cases in which physical, chemical, biological and functional parameters tended to increase (↑) or decrease (↓) downstream of the point source relative to upstream, or were similar (≈) between the two reaches, in La Tordera (forested) and Gurri (agricultural) streams. The degree of significance of these trends is given. Significant differences between the two reaches are depicted in bold.

Parameter	Forested stream		Agricultural stream	
	Trend	<i>P</i>	Trend	<i>P</i>
Discharge	↑ 88%	0.095	↑ 100 %	<b>0.002</b>
Nutrient concentrations				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	↑ 100%	<b>&lt;0.0005</b>	↑ 63%	0.307
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	↑ 100%	<b>0.006</b>	≈ 100%	0.445
DIN	↑ 100%	<b>0.003</b>	≈ 100%	0.425
SRP	↑ 100%	<b>&lt;0.0005</b>	↑ 88%	<b>0.015</b>
DOC	↑ 88%	<b>0.007</b>	≈ 88%	0.875
Nutrient molar ratios				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> :NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	↓ 88%	<b>0.011</b>	↓ 75%	0.410
DIN:SRP	↓ 100%	<b>0.002</b>	↓ 63%	0.080
DOC:DIN	↓ 88%	0.052	≈ 100%	0.602
Biological attributes				
Habitat-weighted chlorophyll <i>a</i>	↑ 75%	0.120	↑ 88%	<b>0.002</b>
Habitat-weighted biomass	↑ 67%	0.319	↑ 83%	<b>0.026</b>
Uptake length				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	↑ 100%	<b>0.044</b>	≈ 50%	0.409
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	↑ 80%	0.420	↑ 67%	0.072
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	↑ 63%	<b>0.032</b>	↑ 83%	0.085
Mass transfer coefficient				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	↓ 50%	0.258	↑ 33%; ↓ 33%	0.816
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	≈ 80%	0.514	↓ 50%	0.230
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	↓ 50%	0.201	↓ 67%	0.160
Uptake rates				
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	↑ 67%	0.298	↑ 83%	0.061
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	↑ 80%	0.080	↑ 50%; ↓ 50%	0.582
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P	↑ 63%	0.101	↑ 33%; ↓ 33%	0.592
Potential denitrification <sup>a</sup>				
Rates	↑ 100 %	<b>≤0.025 (50% of dates)</b> 0.089 (17% of dates) ≥0.188 (33% of dates)	↑ 60%	0.340
Efficiency	↑ 100 %	<b>≤0.043 (50% of dates)</b> 0.058 (17% of dates) ≥0.147 (33% of dates)	↑ 60%	0.434
Daily rates of ecosystem metabolism				
GPP	↑ 67%	0.089	↑ 71%	0.207
R	↑ 83%	<b>0.045</b>	↑ 71%	0.694
NEP	↓ 67%	0.134	↓ 43%; ≈ 43%	0.975
GPP:R	↓ 50%	0.830	↓ 67%	0.701

<sup>a</sup>Availability of replicates allowed to examine point source effects on potential denitrification for each sampling date per separate.





Resum



## Introducció general

Durant les darreres dècades, la superfície ocupada per activitats urbanes i agrícoles ha augmentat a nivell de tot el planeta (Walsh 2000, Crouzet *et al.* 2000, Grimm *et al.* 2000). D'acord amb les prediccions d'increment de la població humana i les activitats relacionades amb aquesta, s'espera que aquest procés d'ocupació desmesurada del territori continuï durant les properes dècades (Palmer *et al.* 2005). Les activitats urbanes i agrícoles generen fonts de nutrients puntuals i difoses, respectivament, que disminueixen la qualitat de l'aigua dels ecosistemes aquàtics receptors, com per exemple els rius (Vitousek *et al.* 1997, Crouzet *et al.* 2000). En els països en desenvolupament, la mala qualitat de l'aigua dolça representa un seriós problema per a la població, doncs generalment no disposen d'infraestructures per al tractament de les aigües residuals (Meybeck 2003), amb conseqüències greus per a la salut humana. En els països desenvolupats, l'empitjorament de la qualitat de l'aigua dolça en limita alguns usos o bé implica un increment dels costos econòmics del seu tractament.

Els rius que drenen conques amb una baixa influència humana tenen una capacitat elevada per retenir i transformar els nutrients procedents de les seves conques (ex., Mulholland *et al.* 1985, Triska *et al.* 1989, Munn i Meyer 1990, Martí i Sabater 1996, Peterson *et al.* 2001). No obstant, la informació que disposem sobre la biogeoquímica dels rius que drenen conques alterades per l'activitat humana és encara molt escassa. Les entrades puntuals i difoses poden influenciar significativament les característiques físiques, químiques i biològiques dels rius receptors (Paul i Meyer 2001). Aquests canvis són altament susceptibles de tenir conseqüències en el funcionament dels ecosistemes fluvials receptors (Meyer *et al.* 2005). Un millor coneixement sobre el funcionament dels ecosistemes fluvials afectats per entrades de nutrients procedents de l'activitat humana, no només permet predir com entrades de nutrients creixents alteren la qualitat de l'aigua, sinó que ens dóna una informació clau sobre la capacitat

potencial dels rius per transformar i retenir nutrients. Aquesta capacitat, referida com a autodepuració, pot contribuir a la millora de la qualitat de l'aigua tant en els ecosistemes directament afectats per fonts de nutrients puntuals i difoses, com en els situats per sota d'aquests. L'autodepuració dels rius és, per tant, considerada com un servei natural proporcionat per l'ecosistema (Constanza *et al.* 1997, Meyer *et al.* 2005). L'increment del coneixement sobre la capacitat d'autodepuració dels rius afectats per l'activitat humana pot servir per desenvolupar estratègies de gestió per tal de disminuir els impactes de les activitats humanes sobre els ecosistemes fluvials. Els humans depenem de la disponibilitat de l'aigua per usos municipals, industrials i agrícoles, així com per àrees d'esbarjo. Millorar l'esmentat coneixement és important per tal de combinar l'augment de la població humana i de les seves activitats amb el manteniment dels serveis que ens proporcionen els ecosistemes fluvials (Palmer *et al.* 2005).

Donats els creixents problemes mediambientals derivats de les activitats humanes i la necessitat d'entendre les interaccions entre els entorns humanitzats i els ecosistemes continentals aquàtics, la Comunitat Europea va desenvolupar l'any 2000 la Directiva Marc de l'Aigua (WFD 2000/60/EEC). Aquesta Directiva té com a objectius principals establir estratègies de gestió adequades per tal de prevenir la degradació dels ecosistemes aquàtics en entorns humanitzats, i millorar i/o preservar el seu bon estat ecològic—definit com aquell estat desviat lleugerament d'aquell associat als rius en condicions no alterades (WFD 2000/60/EEC). En el marc de la Directiva, el bon estat ecològic dels ecosistemes d'aigua dolça situats en entorns humanitzats s'hauria d'assolir el 2015. Amb aquest propòsit, durant la darrera dècada la Comissió Europea de Recerca ha subvencionat una sèrie de projectes científics centrats en aportar nou coneixement sobre els ecosistemes aquàtics alterats per l'activitat humana. Entre ells, el projecte STREAMES (*Human effects on nutrient cycling in fluvial ecosystems: The development of an Expert System to assess stream water quality management at reach scale*; Ref.: EVK1-CT-2000-00081; URL: <http://www.streames.org>) es va desenvolupar amb l'objectiu d'avaluar la

influència de les càrregues de nutrients elevades procedents d'entrades puntuals o difoses sobre aspectes funcionals dels ecosistemes fluvials. Amb aquest objectiu, es van comparar aspectes funcionals entre rius afectats per entrades de nutrients i rius que no en reben (és a dir, rius de referència). Els objectius específics del projecte STREAMES eren avaluar l'efecte d'elevades càrregues de nutrients sobre la capacitat del riu per retenir nutrients, i examinar les relacions entre la retenció de nutrients i diversos paràmetres físics, químics i biològics. Es van seleccionar paràmetres que podrien limitar (fonts de nutrients procedents de la conca) o controlar (processos propis del riu) la capacitat de retenció de nutrients en rius alterats per fonts antropogèniques de nutrients, fent especial èmfasi en rius de la regió mediterrània. L'objectiu final del projecte STREAMES era el desenvolupament d'un Sistema Expert (ES) útil per als gestors de l'aigua, tant d'agències públiques com privades. Un ES és una aplicació informàtica dissenyada per a simular processos d'ajuda a la decisió que d'una altra manera requeririen una àmplia experiència humana o uns càlculs molt complexos. Aquesta tesi ha estat desenvolupada dins del context del projecte europeu STREAMES.

Bona part dels trams seleccionats per a l'estudi empíric del projecte STREAMES es trobaven localitzats en rius de tercer ordre (és a dir, rius relativament petits). Es va escollir aquesta grandària perquè aquests rius constitueixen la major proporció de la xarxa de drenatge i, a més, són els més vulnerables a l'activitat humana (Paul i Meyer 2001). La major part dels països participants en el projecte es trobaven localitzats a la regió mediterrània. En aquestes àrees xèriques (àrides i semiàrides) els efectes humans sobre la qualitat de l'aigua són més accentuats que en àrees humides (Gasith i Resh 1999). Això es deu a que els rius de zones xèriques tenen un règim hidrològic irregular i la disponibilitat d'aigua és sovint escassa. No obstant, el projecte també inclou alguns rius de regions humides (Alemanya, Àustria i Pirineus Francesos) per tal d'incrementar el rang de condicions de disponibilitat hídrica i,

ahora, cobrir una àmplia varietat de casos d'estudi. Això va permetre obtenir un coneixement empíric més robust pel ES.

Aquesta tesi s'ha desenvolupat en dos rius situats a Catalunya, els rius La Tordera i Gurri. La Tordera i el Gurri drenen una conca majoritàriament forestada i agrícola, respectivament. Vam escollir aquests dos rius amb usos del sòl contrastats per tenir dos escenaris clarament diferenciats. A la Tordera, la font puntual procedent d'una Estació Depuradora d'Aigües Residuals (EDAR) constitueix l'entrada majoritària de nutrients en la zona d'estudi. En el cas del Gurri, a part de l'entrada de nutrients puntual, el riu també rep entrades de nutrients difoses procedents dels camps agrícoles que envolten la zona d'estudi. Dins d'aquest context, els objectius proposats en aquesta tesi doctoral són els següents:

1. Avaluar la capacitat dels dos rius per a transformar els nutrients transportats al llarg d'un tram localitzat sota l'abocament al riu de l'efluent d'una EDAR (Capítol 4).

2. Examinar les influències de l'abocament de l'efluent d'una EDAR sobre la retenció de nutrients d'aquests dos rius utilitzant diferents paràmetres de mesura de retenció (és a dir, distància d'assimilació, coeficient de transferència de massa i taxes d'assimilació de nutrients; Capítol 5).

3. Examinar les influències de la font puntual de nutrients sobre les taxes potencials de desnitrificació dels dos rius, així com els factors que controlen i limiten aquestes taxes (Capítol 6).

4. Comparar les respostes de la producció primària fotosintètica en relació a la disponibilitat de llum entre dos trams situats aigües amunt i avall de la font puntual, i examinar els efectes de la font puntual sobre les taxes diàries

metabòliques de l'ecosistema (producció primària bruta, GPP; respiració, R; producció neta de l'ecosistema, NEP) i sobre la relació GPP:R (Capítol 7).

5. Examinar la relació entre els diferents processos estudiats sobre el cicle del N (ex., assimilació, desnitrificació) i la demanda de N estimada a partir de les taxes metabòliques. Aquesta aproximació té l'objectiu de sintetitzar els resultats presentats en els capítols previs i proporcionar una visió global de la biogeoquímica del N en rius que presenten diferents escenaris d'influència humana (Capítol 8).

#### **Capítol 4. Canvis nets en la concentració de nutrients riu avall d'una font puntual**

##### *Introducció*

Els ecosistemes fluvials tenen la capacitat de transformar i retenir nutrients durant el seu transport riu avall (Stream Solute Workshop 1990). Estudis previs han demostrat que els rius que drenen conques poc humanitzades poden retenir més del 50 % del N procedent de les seves conques (Peterson *et al.* 2001) i, en general, s'ha evidenciat que presenten una eficiència elevada per retenir els nutrients (Mulholland *et al.* 1985, Triska *et al.* 1989, Munn i Meyer 1990, Martí i Sabater 1996, Valett *et al.* 1996, Martí *et al.* 1997, Peterson *et al.* 2001). La majoria d'estudis existents s'han portat a terme en rius amb poca influència humana, i només darrerament s'ha posat de manifest la necessitat d'estudiar aquests aspectes funcionals en rius amb elevades concentracions de nutrients procedents de l'activitat humana. En aquest sentit, estudis recents han suggerit que l'eficiència de retenció de nutrients en rius afectats per fonts puntuals de nutrients és menor que l'observada en rius no alterats (Haggard *et al.* 2001, Martí *et al.* 2004). Tanmateix, el coneixement dels factors que controlen l'eficiència de retenció de nutrients en rius alterats és molt limitat (Paul i Meyer 2001).



Aquest estudi va ser dissenyat per examinar la capacitat dels rius La Tordera i Gurri per retenir i transformar les concentracions de nutrients dissolts a l'aigua al llarg d'un tram de riu receptor d'una font puntual. Un estudi previ va comparar aquesta capacitat entre diferents rius afectats per entrades d'efluents d'EDARs durant l'època de baix cabal (Martí *et al.* 2004). Els resultats d'aquest estudi mostraven que l'eficiència de retenció de nutrients en aquests rius és inferior a la dels rius no influenciats per activitats humanes. El present estudi examina la variabilitat temporal de la capacitat per transformar i retenir nutrients en un tram situat riu avall de l'entrada de l'efluent d'una EDAR als rius La Tordera i Gurri. Els objectius específics d'aquest capítol són: a) caracteritzar cadascun dels rius estudiats en termes de retenció i transformació netes d'amoni ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ), nitrat ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ), nitrogen inorgànic dissolt (DIN), fòsfor reactiu soluble (SRP) i carboni orgànic dissolt (DOC), i b) examinar les relacions entre els canvis nets en les concentracions de nutrients i els factors ambientals que els poden influenciar (concentració de nutrients, temperatura de l'aigua i paràmetres hidromorfològics). La hipòtesi de partida era que l'efecte d'una font puntual sobre les concentracions de nutrients seria més evident al riu La Tordera que al Gurri, donat que en el Gurri hi ha entrades de nutrients addicionals per via difosa procedents dels camps de conreu adjacents al lloc d'estudi. També es partia de la hipòtesi que les fonts difoses en el Gurri saturarien la capacitat pròpia del riu per processar nutrients.

### *Resultats i discussió*

La influència dels processos de retenció dels dos rius estudiats sobre els nutrients en transport al llarg del tram situat riu avall de la font puntual variava en funció del nutrient considerat, i diferia entre els dos rius.

A La Tordera, no vam observar cap influència clara sobre la concentració de SRP al llarg del gradient fluvial. En aquest riu no era d'esperar una coprecipitació d'aquest nutrient amb carbonat de calci, ja que l'índex de saturació d'aquest compost era sempre negatiu i, per tant, l'aigua es trobava sub-saturada

respecte aquest compost. Així doncs, la manca de disminucions netes en la concentració de SRP al llarg del tram situat riu avall de la font puntual podria reflectir la baixa capacitat de retenció de SRP d'aquest tram o bé que els processos de retenció s'equiparaven als d'alliberament. La tendència longitudinal en la concentració de DOC variava en funció del cabal del riu. En condicions d'elevat cabal, vam observar increments nets en la concentració de DOC, fet que suggeria que les entrades difoses tenien més importància que els processos biogeoquímics del riu. En condicions de baix cabal, en canvi, vam observar disminucions netes en la concentració de DOC. Tot i la baixa eficiència en la retenció de nutrients (indicada per llargues distàncies de processat de nutrients) al riu La Tordera en comparació amb rius no alterats, els processos del riu influenciaven clarament les concentracions de N riu avall de la font puntual. La concentració d' $\text{NH}_4^+$ -N disminuïa gradualment al llarg del tram en totes les dates de mostreig (12 en total), mentre que la concentració de  $\text{NO}_3^-$ -N disminuïa en 8 de les 12 dates. Aquestes tendències suggereixen que la nitrificació tenia un paper important per sota de la font puntual a La Tordera. La relació negativa entre la demanda biològica (és a dir, el coeficient de transferència de masses) de l' $\text{NH}_4^+$ -N i la del  $\text{NO}_3^-$ -N posava de manifest la importància de la nitrificació. Per tant, les entrades d' $\text{NH}_4^+$ -N procedents de les fonts puntuals representen punts calents de l'activitat quimioautotròfica (és a dir, dels organismes nitrificants), de manera que es dona una transformació neta de formes reduïdes del N a les oxidades i, per tant, un increment en el transport de  $\text{NO}_3^-$ -N riu avall. Les tendències oposades entre l' $\text{NH}_4^+$ -N i el  $\text{NO}_3^-$ -N van resultar en la manca de canvis nets significatius quant a la concentració de DIN al llarg del tram d'estudi en la majoria de mostrejors. La concentració de DIN va disminuir netament al llarg del tram només durant els mostrejors de baix cabal, coincidint amb les disminucions netes en la concentració de DOC. Aquest fet suggereix que la desnitrificació també pot ser un procés important en aquest riu durant aquestes condicions hidrològiques.

A La Tordera, relacions negatives entre la distància de processat de l' $\text{NH}_4^+$ -N amb la temperatura de l'aigua i amb la relació molar DOC:DIN indicaven que l'assimilació jugava un paper important en el control de la dinàmica de l' $\text{NH}_4^+$ -N riu avall de la font puntual. Addicionalment, la relació negativa entre el coeficient de transferència de masses de l' $\text{NH}_4^+$ -N i la concentració de DIN indica que les elevades concentracions de DIN saturen la demanda biològica d' $\text{NH}_4^+$ -N en aquest riu.

En canvi, en el Gurri, la manca de tendències longitudinals oposades entre l' $\text{NH}_4^+$ -N i el  $\text{NO}_3^-$ -N, juntament amb els increments nets generals de la concentració de DIN i de  $\text{NO}_3^-$ -N al llarg del tram afectat per la font puntual, suggereixen que les entrades difoses de  $\text{NO}_3^-$ -N saturaven la capacitat del riu per processar aquests nutrients. En el cas del SRP, era d'esperar una certa coprecipitació amb el carbonat de calci donat que l'índex de saturació d'aquest compost era positiu i, per tant, esperàvem una disminució en la concentració de SRP al llarg del tram d'estudi. No obstant això, es van observar o bé increments nets de la concentració de SRP, o bé cap canvi significatiu. Les tendències observades pel SRP coincidien amb les observades pel DOC. Per tant, contràriament al que observàvem a La Tordera, les fonts difoses de nutrients procedents dels camps agrícoles adjacents al tram d'estudi semblaven saturar la capacitat del riu per retenir i transformar els nutrients en un riu agrícola com és el riu Gurri.

## **Capítol 5. Influències d'una font puntual en la retenció fluvial de N i P**

### *Introducció*

Les aportacions de nutrients antropogèniques que arriben als rius per via puntual o difosa poden afavorir o bé estressar les comunitats dels ecosistemes fluvials receptors depenent del grau en què incrementin les concentracions en el riu. El cas d'estrès es deu a condicions on la concentració de nutrients es troba a un nivell tant elevat, que ocasiona condicions de saturació per les comunitats del

riu (Odum *et al.* 1979, Lohman *et al.* 1991, Hart i Finelli 1999, Bernot i Dodds 2005). Aquestes condicions poden ocasionar una disminució de l'eficiència de retenció de nutrients de l'ecosistema fluvial, amb conseqüències negatives pels ecosistemes situats riu avall. En el capítol previ es demostra com aquests dos rius tenen una certa capacitat per a processar nutrients. Tot i així, els resultats del capítol previ (Merseburger *et al.* 2005) i d'altres estudis (Haggard *et al.* 2001, Martí *et al.* 2004) sobre dinàmica de nutrients en rius receptors de fonts puntuals suggereixen que llur eficiència de retenció és menor que en rius no alterats. Aquests estudis es basen en els canvis nets de les concentracions de nutrients al llarg de trams receptors de fonts puntuals i comparen els resultats obtinguts amb els publicats sobre rius no alterats mesurats a partir d'addicions experimentals de nutrients (ex., Munn i Meyer 1990, Webster *et al.* 1991, Martí i Sabater 1996). Altres estudis més recents han comparat mesures de retenció de nutrients obtingudes a partir d'addicions experimentals entre rius no alterats i els que drenen zones urbanes, i han demostrat que aquests darrers tenen menys capacitat per retenir nutrients que els primers (Grimm *et al.* 2005, Meyer *et al.* 2005). No obstant, cap d'aquests estudis previs sobre dinàmica de nutrients ha realitzat un estudi experimental on s'avaluï l'efecte de les fonts puntuals de nutrients a partir de comparar respostes entre un tram de referència i un d'alterat dins del mateix riu. Aquest capítol pren aquesta darrera aproximació experimental en els dos rius estudiats (La Tordera i Gurri), i compara paràmetres indicadors de la capacitat de retenció de nutrients entre dos trams localitzats aigües amunt i avall d'una font puntual en cadascun dels rius. Concretament, vam mesurar la distància d'assimilació ( $S_w$ , en unitats de m), el coeficient de transferència de massa ( $V_f$ , en m/s) i la taxa d'assimilació ( $U$ , en  $\text{mg m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) de l' $\text{NH}_4^+$ -N, el  $\text{NO}_3^-$ -N i el  $\text{PO}_4^{3-}$ -P. Aquestes mesures permeten caracteritzar diferents aspectes de la retenció de nutrients en un riu (Stream Solute Workshop 1990, Doyle *et al.* 2003, Grimm *et al.* 2005). La  $S_w$  és la distància mitjana que un element recorre en forma dissolta des que és alliberat a la columna d'aigua fins que n'és retirat per part de la zona bentònica (Newbold *et al.* 1981). La  $S_w$

refleixen l'eficiència del riu per retenir nutrients en termes de retirada de nutrients en relació al seu flux (Hart *et al.* 1992, Martí i Sabater 1996). Distàncies d'assimilació més curtes indiquen major eficiència de retenció de nutrients que distàncies més llargues. El  $V_f$  és una mesura de la velocitat a la que un nutrient es mou des de la columna d'aigua cap als sediments, i és indicatiu de la demanda biològica (Stream Solute Workshop 1990, Hall *et al.* 2002). La  $U$  és la massa de nutrient retinguda per unitat de superfície i per unitat de temps, i ens indica la capacitat del riu per retenir nutrients (Stream Solute Workshop 1990). Les mesures d'aquests paràmetres es van fer a partir d'addicions de nutrients portades a terme en 8 dates (La Tordera) i 9 dates (Gurri) durant els anys 2001-2003, sota diferents condicions ambientals. La hipòtesi de partida era que els increments de cabal del riu i de les concentracions de nutrients en el tram situat per sota de la font puntual disminuirien l'eficiència de retenció de nutrients. La disminució de la relació entre la superfície de la llera del riu i el volum de l'aigua com a conseqüència de l'increment de cabal redueix l'intercanvi dels nutrients entre l'aigua i la llera del riu. Això pot ser una de les causes de l'increment de  $S_w$  (és a dir, menor eficiència de retenció de nutrients) en condicions de cabal elevat (Butturini i Sabater 1998, Peterson *et al.* 2001, Hall *et al.* 2002). D'altra banda, concentracions elevades de nutrients per sota de la font puntual afavoririen el creixement de les algues i del biofilm en general del riu. Aquest fet podria incrementar la capacitat de retenció de nutrients (increments en  $U$ ), o bé disminuir la demanda biològica (disminucions en  $V_f$ ) i l'eficiència de retenció (increments en  $S_w$ ) de nutrients. Finalment, esperàvem trobar diferències en l'efecte de les fonts puntuals entre rius en funció de les condicions de l'entorn en cada riu (en concret, dels usos del sòl a la conca riu amunt de la font puntual) i també en cada riu en funció del nutrient considerat.

### *Resultats i discussió*

A La Tordera, les  $S_w$  mitjanes de l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$  i el  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  van ser de l'ordre de centenars de m en el tram considerat de referència, i de l'ordre de km en el tram afectat per la font puntual. Aquestes diferències entre els dos trams eren estadísticament significatives, indicant que la font puntual té un efecte negatiu sobre l'eficiència de retenció de l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$  i el  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  (és a dir, l'eficiència disminueix riu avall de la font puntual). L'eficiència de retenció del  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  va resultar ser molt baixa ( $S_w$  de l'ordre de km) en ambdós trams. Al riu Gurri, les distàncies d'assimilació de l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , el  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  i el  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  eren molt llargues als dos trams, la qual cosa ens indica que l'eficiència de retenció de nutrients era molt baixa en aquest riu, independentment del tram considerat. La font puntual no va afectar de manera significativa els  $V_f$  o les  $U$  de l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , el  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  i el  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  en cap dels dos rius. No obstant, vam observar una relació positiva entre el canvi relatiu de la  $U$  de l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$  entre els dos trams i la contribució relativa de la font puntual quant a càrregues de nutrients del riu. Concretament, el canvi entre els dos trams en la  $U$  de l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$  era major quan la contribució relativa de la font puntual pel que fa a la càrrega d' $\text{NH}_4^+\text{-N}$  era major en La Tordera. En el cas del Gurri, el canvi de la  $U$  de l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$  entre els dos trams estava relacionat positivament amb la contribució relativa de la font puntual pel que fa a les càrregues d' $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  i DOC. Els organismes nitrificants són competidors poc eficients per l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$  (Verhagen i Laanbroek 1991, Verhagen *et al.* 1992). Les concentracions elevades de  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  poden reduir la demanda heterotròfica per l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$  i, així, la competència per l' $\text{NH}_4^+\text{-N}$  entre heteròtrofs i nitrificants (Bernhardt *et al.* 2002, Hall *et al.* 2002, Merseburger *et al.* 2005). Per tant, les relacions observades en el Gurri podrien reflectir una estimulació de l'activitat nitrificant sota un afavoriment de l'activitat heterotròfica relacionada amb l'assimilació de  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  i DOC. Increments en la concentració de  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  com a resultat de la nitrificació riu avall de la font puntual van magnificar les taxes d'assimilació de  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  al Gurri. Això es fa palès a partir de la relació observada entre el canvi relatiu en les taxes d'assimilació d'aquest nutrient entre

els dos trams i la contribució relativa de la font puntual pel que fa a les càrregues d' $\text{NH}_4^+$ -N en el tram alterat. Finalment, la relació positiva observada entre el canvi relatiu de les taxes d'assimilació de  $\text{NO}_3^-$ -N entre els dos trams i la contribució de la font puntual pel que fa les càrregues de DOC del riu, podria indicar la importància de l'activitat desnitrificadora.

Els  $V_f$  de l' $\text{NH}_4^+$ -N i el  $\text{NO}_3^-$ -N no estaven relacionats amb les concentracions d' $\text{NH}_4^+$ -N i de  $\text{NO}_3^-$ -N, respectivament. En canvi, el  $V_f$  del  $\text{PO}_4^{3-}$ -P es relacionava negativament amb la concentració de SRP. Els  $V_f$  del  $\text{PO}_4^{3-}$ -P més elevats ( $10^{-4}$  m/s) es van observar quan les concentracions de SRP eren més baixes, i els valors disminuïen gradualment a mida que la concentració de SRP augmentava. A partir de concentracions de SRP  $> 50 \mu\text{L}$ , el  $V_f$  del  $\text{PO}_4^{3-}$ -P es mantenia relativament constant en el rang entre  $4\text{E}10^{-5}$  i  $4\text{E}10^{-6}$  m/s. Aquesta relació es mantenia significativa fins i tot quan vàrem incloure resultats d'estudis fets en d'altres rius. Això suggereix que la disponibilitat de SRP és un factor important en la regulació de la demanda biològica de P en rius de regions bioclimàtiques ben diferenciades.

## **Capítol 6. Influències d'una font puntual en les taxes de desnitrificació potencial**

### *Introducció*

La desnitrificació és un procés que retira N de manera neta de la columna d'aigua i minimitza els efectes de fonts de nutrients procedents de l'activitat humana sobre la química de l'aigua dels ecosistemes receptors (Ostrom *et al.* 2002). Tant l'assimilació de  $\text{NO}_3^-$ -N com la desnitrificació poden reduir les concentracions de  $\text{NO}_3^-$ -N de la columna d'aigua (Duff *et al.* 1984), però només el darrer procés elimina N permanentment del ecosistema (Knowles 1982). La desnitrificació és portada a terme per bacteris heterotròfics que oxiden matèria orgànica en condicions d'anòxia utilitzant  $\text{NO}_3^-$ -N com a acceptor final d'electrons, el qual és reduït a les formes gasoses  $\text{N}_2\text{O}$  i  $\text{N}_2$  (Payne 1973,

Knowles 1982). Les fonts puntuals i difoses fan augmentar tant les concentracions de  $\text{NO}_3^-$ -N com les de DOC en els sistemes fluvials receptors (Sjodin *et al.* 1997, Smith *et al.* 1997, Kronvang *et al.* 1999). L'elevat contingut de DOC afavoreix l'activitat de descomposició microbiana, incrementant la demanda d' $\text{O}_2$  (Royer *et al.* 2004) i, per tant, l'anòxia en els sediments fluvials. En conseqüència, augments de les concentracions de nutrients en rius alterats proporcionen condicions favorables per la desnitrificació. Aquest procés ha estat poc estudiat en rius en comparació amb els ecosistemes terrestres (Ostrom *et al.* 2002) i, encara menys en rius influenciats per fonts de nutrients procedents de l'activitat humana. Estudis existents sobre desnitrificació en sistemes fluvials no han avaluat els efectes de les fonts puntuals sobre les taxes de desnitrificació ni els factors que les controlen.

En aquest capítol s'avaluen els efectes d'un augment de les concentracions de nutrients sobre les taxes de desnitrificació als rius La Tordera i Gurri, així com aquells factors que afecten l'activitat desnitrificadora. Per tal d'examinar els factors que controlen les taxes de desnitrificació vam utilitzar una aproximació regressional basada en mesures de desnitrificació en substrats fluvials exposats a diferents condicions ambientals (ex., cabal del riu, temperatura de l'aigua). D'altra banda, els factors que limiten les taxes de desnitrificació van ser examinats en condicions de cabal baix i en condicions de cabal elevat, mitjançant incubacions amb diferents tractaments: 1. control amb aigua de riu, 2. enriquiment amb  $\text{NO}_3^-$ -N, 3. enriquiment amb glucosa i 4. enriquiment amb N+C. Pel que fa al riu La Tordera, la hipòtesi de partida era que les taxes de desnitrificació augmentarien riu avall de la font puntual, com a resultat dels increments en les concentracions de  $\text{NO}_3^-$ -N i de DOC sota la font puntual. En canvi, en el riu Gurri, donat que no hi havia efecte de la font puntual sobre les concentracions de  $\text{NO}_3^-$ -N i de DOC, vam partir de la hipòtesi que les taxes de desnitrificació en aquest riu no es veurien afectades per la font puntual.



### *Resultats i discussió*

Tant les taxes de desnitrificació potencial com l'eficiència de desnitrificació van ser de l'ordre de  $\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  i  $\text{mg N g AFDM}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , respectivament (on AFDM correspon a la matèria orgànica), als rius La Tordera i Gurri. Estudis previs també han publicat taxes de desnitrificació del mateix ordre de magnitud que les mesurades en els rius estudiats (Duff *et al.* 1984, García-Ruiz *et al.* 1998a, Pattinson *et al.* 1998, Kemp and Dodds 2002, Royer *et al.* 2004). En canvi, les estimes de les eficiències de desnitrificació potencial en els rius estudiats van ser més elevades que les publicades per altres rius (de l'ordre de  $\mu \text{N g AFDM}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ; Martin *et al.* 2001, Inwood *et al.* 2005). Al riu La Tordera, tant les taxes de desnitrificació potencial com les eficiències tendien a augmentar riu avall de la font puntual. No obstant, aquests augments només eren significatius en un 50 % dels casos. Els increments en les taxes de desnitrificació coincidien amb aquells mostrejos de cabal baix. Els augments significatius quant a l'eficiència de desnitrificació coincidien amb aquells mostrejos amb major contribució relativa de la font puntual sobre les càrregues de DOC. Al riu Gurri, tant les taxes de desnitrificació potencial com les eficiències no es veien afectades per la font puntual. Aquest resultat és coherent amb la manca d'efecte de la font puntual al Gurri sobre els factors que controlen l'activitat desnitrificadora, com són el dèficit d'oxigen dissolt (DO) i les concentracions de  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  i de DOC.

L'efecte de la font puntual a La Tordera es reflectia en la variabilitat de les taxes de desnitrificació. La variació en les taxes i les eficiències de desnitrificació al llarg del període d'estudi no va ser significativa en el tram situat riu amunt de la font puntual però sí, en canvi, en el tram situat riu avall. En aquest tram, les taxes i les eficiències de desnitrificació estaven relacionades positivament amb el dèficit d'DO i la concentració de  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ , i negativament amb el cabal del riu. Al riu Gurri, les taxes de desnitrificació variaven significativament entre dates de mostreig en els dos trams, i es veien afavorides pels augments en les concentracions de  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ . En canvi, no es van trobar relacions significatives

entre les taxes de desnitrificació i els altres factors que poden regular-les (temperatura de l'aigua, dèficit d'DO, cabal i concentració de DOC). La variació en les eficiències de desnitrificació mesurades al riu Gurri no estaven relacionades amb cap dels factors considerats. Així doncs, la disponibilitat de  $\text{NO}_3^-$ -N va ser l'únic factor comú que regulava les taxes de desnitrificació als dos rius estudiats. Malgrat tot, en incloure resultats d'altres estudis, la relació entre les taxes de desnitrificació i la concentració de  $\text{NO}_3^-$ -N deixava de ser significativa. La dificultat de trobar un sol factor que expliqui la variació espacial en les taxes de desnitrificació entre diversos rius indica que aquesta variació està governada per una interacció de factors complexa.

Donat que en el riu Gurri no vam observar cap efecte significatiu de la font puntual sobre les taxes o eficiències de desnitrificació, els experiments de factors limitants només es van portar a terme al riu La Tordera. En aquest riu, la major resposta desnitrificant es va observar amb l'addició conjunta de N+C en els dos trams, tant en condicions de cabal baix (riu amunt, 21 L/s; riu avall, 37 L/s) com en condicions de cabal elevat (riu amunt, 493 L/s; riu avall, 768 L/s). Així doncs, tant la disponibilitat de  $\text{NO}_3^-$ -N com la de C determinava el potencial de desnitrificació a La Tordera en els dos trams independentment de les condicions hidrològiques.

## **Capítol 7. Influències d'una font puntual en les taxes de metabolisme de l'ecosistema**

### *Introducció*

Les taxes de respiració (R) i producció primària bruta (GPP) caracteritzen el metabolisme dels ecosistemes fluvials i són bons descriptors del seu estat tròfic. La producció primària representa la incorporació de matèria orgànica produïda pel propi ecosistema, mentre que la respiració representa el consum total de matèria orgànica tant autòctona com al·lòctona. La relació entre la producció primària i la respiració determina si un ecosistema actua com a font

neta o com a embornal net de matèria orgànica. El metabolisme fluvial ha estat poc estudiat en aquells rius receptors de fonts antropogèniques de nutrients. Val a dir que les taxes metabòliques es poden veure alterades per les elevades concentracions de nutrients procedents de fonts puntuals.

Aquest capítol examina els efectes d'una font puntual sobre el metabolisme dels rius La Tordera i Gurri sota diferents condicions ambientals utilitzant una aproximació multiparamètrica. Vam comparar les respostes fotosíntesi-irradiància entre els dos trams situats riu amunt i riu avall de la font puntual, i vam examinar les diferències entre els dos trams quant a taxes diàries de GPP, R i producció neta de l'ecosistema (NEP) i també en quant a la relació GPP:R. També vam examinar els factors que causen major variabilitat en el metabolisme dels dos rius. La GPP podria trobar-se afectada per la relació entre l'efecte de la font puntual sobre les concentracions de nutrients i l'efecte de la font puntual sobre el cabal. Així, la GPP augmentaria riu avall de la font puntual amb un efecte predominant sobre les concentracions de nutrients que sobre el cabal. En canvi, la GPP disminuiria riu avall de la font puntual amb un efecte predominant sobre el cabal que sobre les concentracions de nutrients. Vam formular la hipòtesi que un augment de les concentracions de nutrients inorgànics dissolts i de DOC riu avall de la font puntual determinarien un increment de les taxes diàries de R.

### *Resultats i discussió*

El fet que la llum fotosintèticament activa (PAR) fos més elevada que la llum de saturació ( $I_k$ ) durant bona part del dia a tots els mostrejos i en els dos trams tant de La Tordera com del Gurri, suggereix que la producció primària no es trobava limitada per la disponibilitat de PAR. Per tant, la producció primària s'hauria de veure afavorida pels augments observats en la concentració de nutrients inorgànics en el tram sota la font puntual als dos rius. Les taxes diàries de GPP tendien a augmentar riu avall de la font puntual en comparació al tram de referència en gairebé totes les dates de mostreig, tant a La Tordera (amunt,

$2.9 \pm 0.6 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; avall,  $5.7 \pm 0.9 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) com al Gurri (amunt,  $7.3 \pm 2.7 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; avall,  $11.8 \pm 3.3 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). No obstant, l'efecte de la font puntual sobre les taxes diàries de GPP era significatiu de manera marginal ( $P < 0.10$ ) a La Tordera i, en canvi, no era estadísticament significatiu al Gurri.

Al riu La Tordera, les taxes diàries de R van incrementar significativament riu avall de la font puntual. Concretament, les taxes mitjanes de R van ser dues vegades superiors riu avall ( $16.9 \pm 4.2 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) en relació a riu amunt de la font puntual ( $7.7 \pm 1.1 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Al riu Gurri, les taxes de R també van tendir a ser superiors riu avall de la font puntual, però les diferències en aquestes taxes entre els dos trams no van ser estadísticament significatives donada la inconsistència dels efectes de la font puntual en poques dates. En aquest riu, les taxes de R van ser elevades tant al tram de referència com al situat per sota de la font puntual (amunt,  $20.6 \pm 6.7 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; avall,  $21.0 \pm 6.5 \text{ g O}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ); valors aquests molt semblants als del tram alterat de La Tordera. Les elevades taxes de R en el tram de referència al riu Gurri podrien ser resultat de les entrades via difosa de nutrients procedents dels camps agrícoles adjacents, fet que emmascararia l'efecte generalitzat de la font puntual sobre aquestes taxes. Estudis previs han demostrat que les taxes diàries de R són entre tres i set vegades superiors en un riu amb major intercanvi d'aigua amb els sediments fluvials que en un riu amb un intercanvi menor (Fellows *et al.* 2001). Aquests autors mostren que la respiració hiporrèica contribuïa entre un 40 % i un 58 % de la R total en el riu amb un menor intercanvi vertical, i entre un 85 % i un 93 % en el riu amb major intercanvi. El fet que la llera del riu Gurri es trobés formada per una llosa de margues, feia que l'intercanvi vertical d'aigua fos molt menor que a La Tordera, on el substrat es trobava dominat per còdols, blocs i sorres de diferents mides. Així doncs, el menor intercanvi vertical d'aigua al riu Gurri podria contrabalancejar l'efecte que tindrien les majors concentracions de nutrients sobre les taxes de R riu avall de la font puntual. Aquests resultats donen suport a Young i Huryn (1999), els quals van concloure que treure generalitzacions quant a la variació de les taxes metabòliques entre diferents rius s'ha de fer amb força

cautela, ja que les característiques específiques de cada riu limiten la seva aplicació efectiva. Les taxes de NEP altament negatives i les relacions GPP:R < 1 indicaven que els processos respiratoris dominaven el metabolisme dels dos rius. No obstant, no es van trobar diferències significatives ni en la NEP ni en la relació GPP:R entre els trams de referència i els trams situats riu avall de la font puntual.

Les relacions positives observades entre les taxes diàries de GPP i R amb la concentració d' $\text{NH}_4^+$ -N, i la relació negativa entre la NEP i la concentració d' $\text{NH}_4^+$ -N, suggereixen que les aportacions d' $\text{NH}_4^+$ -N per part de la font puntual afavoreixen un metabolisme quimioautotròfic degut a bacteris nitrificants. Al riu Gurri, les aportacions de SRP procedents de la font puntual afavoreixen la GPP. La variació en les taxes de R no estaven relacionades amb les variacions de les concentracions de nutrients. Contràriament a La Tordera, els resultats obtinguts al Gurri suggereixen que la font puntual afavoreix un metabolisme fotoautotròfic. Finalment, vam observar una relació lineal positiva entre la GPP i la concentració de SRP combinant resultats publicats d'altres estudis previs de rius sense o amb poca influència humana conjuntament amb els resultats del tram de referència del riu La Tordera. No obstant, en incloure els resultats procedents del tram alterat i dels dos trams del Gurri, així com d'altres rius amb elevades concentracions de SRP (> 0.1 mg/L), aquella relació lineal passava a ser potencial, i només explicava el 50 % de la variança. Aquest fet ens suggereix que la GPP es pot saturar quan les concentracions de SRP són > 0.1 mg/L. Altres autors suggereixen que la limitació de nutrients pot jugar un paper rellevant en el control de les taxes de GPP quan es comparen resultats de rius de diferents regions bioclimàtiques (Mulholland *et al.* 2001). Per tant, els resultats d'aquesta tesi suggereixen que la disponibilitat de SRP té un paper molt important en el control de la variació espacial de les taxes de GPP i que, quan aquesta disponibilitat no és limitant, aleshores són altres factors que limiten aquestes taxes.

## Capítol 8. Síntesi: cicle del N en rius receptors de fonts antropogèniques de nutrients

### *Introducció*

La comprensió íntegra i precisa del cicle del N en ecosistemes fluvials és fonamental ja que els efectes de l'activitat humana sobre aquests són malauradament palesos (Inwood *et al.* 2005). Una major comprensió de la dinàmica del N condueix a desenvolupar millors eines de gestió, essencials per frenar el deteriorament i afavorir la conservació dels ecosistemes fluvials. En aquest capítol de síntesi es pretén donar una visió conjunta dels resultats dels capítols previs. En primer lloc, mitjançant la quantificació de com els diferents processos biogeoquímics estudiats contribueixen a eliminar nutrients procedents de fonts puntuals i difoses, i en segon lloc, examinant les relacions entre l'assimilació del N i les taxes metabòliques. En aquest capítol, ens hem centrat només en el cicle del N ja que les activitats humanes tenen un efecte directe sobre els fluxos d'aquest nutrient en els ecosistemes aquàtics i alteren substancialment el cicle global del N amb implicacions ambientals negatives (Vitousek *et al.* 1997).

### *Resultats i discussió*

Al riu La Tordera, la demanda biològica del  $\text{NO}_3^-$ -N va ser major que la de l' $\text{NH}_4^+$ -N. El percentatge de demanda per  $\text{NH}_4^+$ -N (riu amunt,  $26 \pm 13$  %; riu avall,  $29 \pm 10$  %) i  $\text{NO}_3^-$ -N (riu amunt,  $74 \pm 13$  %; riu avall,  $71 \pm 10$  %) relatiu a la demanda total de N era semblant entre els dos trams. No obstant, esperàvem una major demanda d' $\text{NH}_4^+$ -N que de  $\text{NO}_3^-$ -N ja que la majoria dels organismes bentònics (bacteris, fongs i algues) tenen preferència pel N en forma d' $\text{NH}_4^+$ -N, doncs el cost energètic per biosíntesi sol ser menor. Altres estudis també han mostrat que l'assimilació de  $\text{NO}_3^-$ -N era major que la d' $\text{NH}_4^+$ -N durant una addició de  $^{15}\text{N}$  portada a terme en un riu no alterat per l'activitat humana (Mulholland *et al.* 2000). En aquest treball hem estimat taxes de nitrificació potencial del  $14 \pm 4$

% i del  $41 \pm 3$  % de la R total en el tram de referència i en el tram afectat per la font puntual, respectivament. Aquests percentatges recolzen la hipòtesi que l'activitat quimioautotròfica es troba afavorida per les aportacions d' $\text{NH}_4^+$ -N per part de la font puntual. Les taxes mitjanes de nitrificació potencial eren molt similars a les taxes d'assimilació d' $\text{NH}_4^+$ -N en els dos trams. Les taxes de nitrificació potencial estimades a La Tordera van ser uns tres ordres de magnitud superiors que les publicades per rius que drenen conques dominades per praderies (Dodds *et al.* 2000) i boscos temperats (ex., Tank *et al.* 2000, Merriam *et al.* 2002, Mulholland *et al.* 2000). Aquestes diferències podrien reflectir, no només una possible sobreestimació de les taxes deguda al mètode de càlcul, sinó també que les concentracions d' $\text{NH}_4^+$ -N són superiors a La Tordera que en aquests rius estudiats prèviament. D'altra banda, l'elevada demanda biològica de  $\text{NO}_3^-$ -N pot ser deguda a l'activitat desnitrificant, donat que les taxes de desnitrificació van ser gairebé tan elevades com les taxes d'assimilació de  $\text{NO}_3^-$ -N mesurades. La quantificació de les taxes de desnitrificació en el conjunt del cicle del N s'ha d'interpretar amb cautela ja que corresponen a taxes potencials. Els resultats d'aquesta tesi suggereixen que els processos fluvials en el riu La Tordera, com són les taxes d'assimilació d' $\text{NH}_4^+$ -N i de  $\text{NO}_3^-$ -N, la nitrificació i la desnitrificació, controlen l'exportació de DIN riu avall, tot i la influència de la font puntual.

Al riu Gurri, contràriament a La Tordera, la dinàmica del N va ser molt similar entre el tram situat riu amunt i el tram situat riu avall de la font puntual. Els resultats dels diferents capítols d'aquesta tesi han demostrat reiteradament que els usos del sòl de la conca modulen l'efecte de la font puntual sobre les característiques químiques i funcionals dels dos rius estudiats. En el cas del Gurri, les fonts difoses procedents dels camps agrícoles adjacents sobrepassen i emmascaren l'efecte local de la font puntual. En aquest escenari, on les concentracions de  $\text{NO}_3^-$ -N procedents de fonts difoses són elevades, més del 95 % de la retenció de N es dona en aquesta forma oxidada. En base als resultats previs, vam assumir taxes de nitrificació potencial similars entre els dos trams al

riu Gurri. La nitrificació potencial gairebé no contribuïa (<3 %) a la R total al riu Gurri. Les baixes taxes de nitrificació potencial al Gurri es troben recolzades per resultats d'estudis previs en altres rius agrícoles ( $0.11 \text{ g NH}_4^+ \text{-N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ; Kemp i Dodds 2002). En conseqüència, gran part del N entrat en forma de  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  per vies difoses, és bàsicament exportat riu avall al Gurri.

Finalment, vam examinar com es relacionaven les taxes d'assimilació de N amb les de metabolisme. No vam observar cap correlació significativa entre les demandes de N mesurades i les estimades a partir de les taxes metabòliques en cap dels trams estudiats. No obstant, la poca correlació entre les demandes observades i esperades es feia més evident quan els trams estaven afectats per les fonts puntuals i per les fonts difoses. Per tant, aquests resultats suggereixen que la relació entre el metabolisme del C i l'assimilació de N esdevenia més feble a mesura que augmentaven les entrades antropogèniques de nutrients. Donat el domini de l'activitat heterotròfica en els trams estudiats, esperàvem que les demandes de N estimades fossin superiors que les mesurades, ja que els bacteris poden obtenir fàcilment el N procedent de substrats orgànics. Contràriament al que esperàvem, les demandes de N estimades eren inferiors a les mesurades. Aquest resultat indica la rellevància de processos implicats en l'assimilació de N, com la desnitrificació o l'assimilació per part de les arrels submergides de la vegetació de ribera, els quals no poden ser quantificades amb el mètode utilitzat per estimar les taxes metabòliques.

#### *Implicacions per la Directiva Marc de l'Aigua*

Treballs científics recents han descrit canvis en els ecosistemes fluvials associats a l'activitat humana mitjançant una sèrie de síndromes específics (Meybeck 2003, Walsh *et al.* 2005). Concretament, Meybeck (2003) caracteritza alguns d'aquests síndromes, incloent-hi la regulació de cabals, la fragmentació del curs fluvial, la desviació del curs fluvial pel rec, la contaminació química, l'acidificació o la contaminació microbiana. Altres treballs posteriors han identificat un síndrome de riu urbà per descriure la degradació ecològica dels rius



que drenen àrees urbanes (Walsh *et al.* 2005). Inicialment, el síndrome de riu urbà es caracteritza per hidrografies alterades, elevades concentracions de nutrients i contaminants, alteracions en la morfologia i l'estabilitat del canal del riu, i una riquesa taxonòmica reduïda (Paul i Meyer 2001, Walsh *et al.* 2005). Més tard, la síndrome ha estat complementada per la descripció d'un altre símptoma addicional que fa referència al funcionament alterat dels ecosistemes (Meyer *et al.* 2005). Les fonts puntuals procedents d'efluents d'EDARs es troben entre les possibles causes d'aquest símptoma (Meyer *et al.* 2005). El funcionament alterat dels ecosistemes fluvials també és un símptoma d'aquells rius que drenen conques agrícoles, tal i com demostren els resultats d'aquesta tesi. De la mateixa manera, aquesta tesi demostra que el riu forestat (La Tordera) presenta una capacitat d'autodepuració major que el riu agrícola (Gurri). Per tant, incrementar la capacitat dels rius alterats perquè aquests puguin proporcionar serveis de l'ecosistema és important per tal que aquests assoleixin el bon estat ecològic marcat per la Directiva Marc de l'Aigua de la Comunitat Europea (WFD 2000/60/EEC). Els resultats d'aquesta tesi han aportat informació empírica per a la base de coneixement del Sistema Expert, producte final del projecte STREAMES i que té com a objectiu ajudar als gestors de l'aigua a prendre decisions que contribueixin a fer possible l'assoliment dels objectius de la Directiva Marc de l'Aigua abans de l'any 2015.

## **Conclusions**

L'objectiu general d'aquesta tesi era avaluar els efectes d'una font puntual sobre les característiques físiques, químiques i biològiques dels sistemes fluvials receptors, així com avaluar com aquests efectes es reflectien sobre les característiques funcionals. Per tal d'examinar aquests efectes, vam seleccionar un tram situat riu amunt i un altre situat riu avall de l'entrada de l'efluent d'una EDAR en dos rius amb usos del sòl contrastats, per tenir dos escenaris clarament diferenciats. Concretament, l'estudi es va portar a terme en els rius La

Tordera i Gurri, els quals drenen una conca majoritàriament forestada i agrícola, respectivament. A la Tordera, la font puntual procedent d'una EDAR constitueix l'entrada majoritària de nutrients en el riu. En el cas del Gurri, a més de l'entrada de nutrients puntual, el riu també rep entrades difoses de nutrients procedents dels camps agrícoles que envolten la zona d'estudi. Els efectes de la font puntual sobre les característiques funcionals dels sistemes fluvials depenen de les condicions de l'entorn en cada riu (en concret, dels usos del sòl a la conca situada riu amunt de la font puntual). Aquests efectes eren clars en el riu La Tordera, però no es manifestaven en el Gurri, on les fonts difoses de nutrients emmascaraven l'efecte de la font puntual. El riu La Tordera mostrava una capacitat de resiliència enfront d'una pertorbació local com ho és la font puntual de nutrients. Les conclusions específiques d'aquesta tesi són les següents:

1. En el riu La Tordera, la velocitat mitjana de l'aigua era més elevada en el tram alterat que en el de referència. No obstant, l'amplada mitjana del riu, la fondària mitjana i el cabal no eren significativament diferents entre els dos trams estudiats. En el riu Gurri, en canvi, tant el cabal, com l'amplada, la fondària i la velocitat eren significativament més elevats riu avall de la font puntual. Així doncs, les fonts puntuals de nutrients disminuïen el temps de residència de l'aigua en els dos rius. Els efectes de la font puntual sobre la hidrologia dels dos rius també variava al llarg del temps d'acord amb el seu règim hidrològic. La contribució de la font puntual en el cabal del riu era menor en condicions de cabals elevats i podia arribar a representar el 100 % del cabal del riu durant els mesos d'estiu. Per tant, la font puntual també canviava el règim hidrològic dels dos rius, que passaven de ser intermitents a ser permanents riu avall de la font puntual durant els mesos d'estiu.

2. La font puntual augmentava les concentracions dels nutrients considerats ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , SRP i DOC) en el riu La Tordera. Els efectes més importants es produïen sobre les concentracions d' $\text{NH}_4^+\text{-N}$  i de SRP, les quals

augmentaven entre un i dos ordres de magnitud riu avall de la font puntual. En el cas dels altres nutrients, les concentracions eren entre dues ( $\text{NO}_3^-$ -N i DIN) i tres (DOC) vegades superiors en el tram alterat que en el de referència. Les relacions molars entre nutrients (DIN:SRP) i entre formes de N ( $\text{NO}_3^-$ : $\text{NH}_4^+$ ) eren significativament més baixes en el tram situat per sota de la font puntual. Aquest canvi en les relacions molars és susceptible d'influenciar el desenvolupament de les comunitats del biofilm i, per tant, d'afectar els cicles dels nutrients.

3. Al riu La Tordera, la clorofil·la *a* i la biomassa del biofilm augmentaven riu avall de la font puntual de nutrients en el 75 i el 67 % dels casos estudiats, respectivament. No obstant, la inconsistència d'aquests augments en pocs casos resultava en una manca d'efecte significatiu de la font puntual sobre el biofilm en aquest riu. Al riu Gurri, la clorofil·la *a* i la biomassa augmentaven significativament (3 i 2 vegades, respectivament) riu avall de la font puntual. El desenvolupament del biofilm es troba afectat per la interacció de múltiples factors, fet que podia explicar la manca d'un augment generalitzat de la clorofil·la *a* i la biomassa del biofilm per sota de la font puntual de nutrients.

4. Com a conseqüència dels processos fluvials, es produïa una disminució neta de la concentració d' $\text{NH}_4^+$ -N, i un augment net de la concentració de  $\text{NO}_3^-$ -N, al llarg del tram situat riu avall de la font puntual. Els canvis nets en la concentració de DIN no eren significatius al llarg d'aquest tram. Aquests resultats indiquen que les aportacions d' $\text{NH}_4^+$ -N per part de la EDAR representen punts calents de l'activitat quimioautotròfica (és a dir, dels organismes nitrificants), de manera que es dona una transformació neta de formes reduïdes del N a formes oxidades i, per tant, un increment en el transport de  $\text{NO}_3^-$ -N riu avall.

5. En el riu La Tordera, l'eficiència de retenció de l' $\text{NH}_4^+$ -N i del  $\text{PO}_4^{3-}$ -P disminuïen significativament riu avall de la font puntual (de mitjana, la distància d'assimilació—*Sw*—de l' $\text{NH}_4^+$ -N i del  $\text{PO}_4^{3-}$ -P augmentaven 4 i 5 vegades,

respectivament, riu avall de la font puntual). Les entrades de nutrients procedents de la font puntual no afectaven l'eficiència de retenció del  $\text{NO}_3^-$ -N, la qual era relativament baixa ( $S_w$  en el rang de km) tant en el tram de referència com en el tram alterat. En el riu Gurri, les eficiències de retenció de l' $\text{NH}_4^+$ -N, el  $\text{NO}_3^-$ -N i el  $\text{PO}_4^{3-}$ -P eren molt baixes en els dos trams ( $S_w$  de l'ordre de km riu amunt i riu avall de la font puntual). En aquest riu, les fonts difoses de nutrients procedents dels camps agrícoles adjacents saturaven la capacitat pròpia del riu per retenir i transformar nutrients.

6. La font puntual no afectava significativament les demandes biològiques (és a dir, el coeficient de transferència de massa) de l' $\text{NH}_4^+$ -N, el  $\text{NO}_3^-$ -N i el  $\text{PO}_4^{3-}$ -P en cap dels dos rius estudiats. Les demandes biològiques de l' $\text{NH}_4^+$ -N i el  $\text{NO}_3^-$ -N no estaven relacionades amb les concentracions d' $\text{NH}_4^+$ -N i de  $\text{NO}_3^-$ -N, respectivament. En canvi, en el cas del  $\text{PO}_4^{3-}$ -P, existia una relació potencial negativa significativa entre la demanda biològica i la concentració de SRP. Aquesta relació continuava sent significativa incloent-hi resultats d'estudis previs fets en altres rius, fet que suggereix que la disponibilitat de SRP és un factor important en la regulació de la demanda biològica de P en rius de diferents regions bioclimàtiques.

7. En el riu La Tordera, existeix una relació positiva significativa entre el canvi relatiu de la capacitat d'assimilació (és a dir, taxa d'assimilació o U) de l' $\text{NH}_4^+$ -N entre els trams d'aigües amunt i avall i la contribució relativa de la font puntual pel que fa a la càrrega d' $\text{NH}_4^+$ -N. Aquesta relació recolzava la hipòtesi que la nitrificació tenia un paper clau riu avall de la font puntual. En el riu Gurri, el canvi relatiu de la U de l' $\text{NH}_4^+$ -N entre els dos trams estava relacionat positivament amb la contribució relativa de la font puntual quant a les càrregues d' $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N i DOC.

8. En La Tordera, la retirada neta de N de la columna d'aigua per desnitrificació era considerable, especialment en condicions de cabal baix (riu amunt, 37.1 % del DIN; riu avall, 26.8 % del DIN). En el Gurri, la retirada neta de N via desnitrificació no era tan important (riu amunt,  $2.4 \pm 1.4$  % del DIN ; riu avall,  $0.8 \pm 0.2$  % del DIN) i, per tant, aquest procés no podia compensar les entrades de N per via difosa. En La Tordera, les taxes de desnitrificació ( $\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) i les eficiències de desnitrificació ( $\text{mg N g AFDM}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) augmentaven significativament riu avall de la font puntual en un 50 % dels casos estudiats. Els augments de les taxes de desnitrificació (entre 3 i 14 vegades) coincidien amb les condicions de cabal més baix. Els augments de les eficiències de desnitrificació (entre 2 i 11 vegades) coincidien amb les majors contribucions relatives de la font puntual pel que fa a les càrregues de DOC. En el riu Gurri, l'efecte de la font puntual sobre les taxes o les eficiències de desnitrificació no era significatiu. La manca d'efecte de la font puntual sobre l'activitat desnitrificadora és coherent amb la manca d'efecte sobre els factors que la controlen, com són el dèficit d'DO i les concentracions de  $\text{NO}_3^-$ -N i de DOC.

9. La variació de les taxes i les eficiències de desnitrificació al llarg del període d'estudi en el tram de referència no era significativa a La Tordera. En canvi, aquesta variació sí era significativa en el tram alterat, on les taxes i les eficiències de desnitrificació estaven relacionades de manera positiva amb el dèficit d'DO i amb la concentració de  $\text{NO}_3^-$ -N, i negativa amb el cabal. Els resultats dels experiments fets al laboratori recolzen aquest resultat. En el riu Gurri, la variació en les taxes i les eficiències de desnitrificació era significativa tant riu amunt com riu avall de la font puntual. Les taxes de desnitrificació es trobaven relacionades de manera positiva amb la concentració de  $\text{NO}_3^-$ -N. No obstant, no vam trobar relacions significatives entre aquestes taxes i la resta de factors examinats (temperatura de l'aigua, dèficit d'DO, cabal i concentració de DOC).

10. Les taxes diàries de GPP eren més elevades en el tram alterat que en el tram de referència en els rius La Tordera i Gurri en un 70 % dels casos estudiats. No obstant, aquest efecte de la font puntual era significatiu només de manera marginal ( $P < 0.10$ ) a La Tordera i no era significatiu al Gurri. En el riu La Tordera, les taxes mitjanes ( $\pm$  SE) de GPP eren de  $2.9 \pm 0.6$  g O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> riu amunt i de  $5.7 \pm 0.9$  g O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> riu avall de la font puntual. En el Gurri, aquestes taxes eren de  $7.3 \pm 2.7$  g O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> en el tram de referència i de  $11.8 \pm 3.3$  g O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> en l'alterat. Les taxes diàries de R van augmentar significativament riu avall de la font puntual en La Tordera. Concretament, les taxes mitjanes ( $\pm$  SE) de R eren dues vegades superiors en el tram alterat ( $16.9 \pm 4.2$  g O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>) que en el de referència ( $7.7 \pm 1.1$  g O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>). En el riu Gurri, les taxes diàries de R eren superiors riu avall que riu amunt de la font puntual en un 70 % dels casos estudiats. No obstant, la inconsistència dels augments en la resta dels casos, es traduïa en una manca d'efecte significatiu de la font puntual sobre aquestes taxes. En el Gurri, les taxes mitjanes ( $\pm$  SE) de R eren de  $20.6 \pm 6.7$  g O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> i de  $21.0 \pm 6.5$  g O<sub>2</sub> m<sup>-2</sup> en els trams d'aigües amunt i avall de la font puntual, respectivament.

11. No es van trobar diferències significatives en la NEP ni en la relació GPP:R entre el tram de referència i el situat per sota de la font puntual. Les taxes de NEP altament negatives i les relacions GPP:R  $< 1$  indicaven que els processos respiratoris dominaven el metabolisme dels dos rius. Tanmateix, aquestes taxes i relacions suggerien que l'activitat heterotròfica associada a les entrades de DOC procedents de les fonts puntuals i difoses era d'especial rellevància.

12. En La Tordera, les aportacions d'NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N per part de la font puntual afavorien el metabolisme quimioautotròfic (bacteris nitrificants), tal i com indicaven les relacions positives entre les taxes diàries de GPP i de R i la concentració d'NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, i la relació negativa entre la NEP i la concentració

d' $\text{NH}_4^+$ -N. Contràriament a La Tordera, els resultats obtinguts al Gurri suggereixen que les aportacions de SRP per part de la font puntual afavorien el metabolisme fotoautotròfic. En aquest riu, les taxes diàries de GPP estaven relacionades de manera positiva amb la concentració de SRP. Aquesta darrera relació no s'observava per les taxes diàries de R. Per tant, els augments de la concentració de SRP també comportaven augments de la relació GPP:R.

13. No vam observar una correlació significativa entre la demanda de N mesurada (és a dir, U de DIN) i la demanda de N estimada a partir de les taxes metabòliques en cap dels trams estudiats. No obstant, la baixa correlació entre les demandes observades i les esperades es feia més evident quan els trams estaven afectats per fonts puntuals i difoses de nutrients. Així doncs, la relació entre el metabolisme del C i l'assimilació de N esdevenia més feble a mesura que augmentaven les entrades de nutrients antropogèniques.

## Agraïments





No m'agradaria oblidar cap de les persones que d'una manera o altra m'han ajudat al llarg d'aquests cinc anys de tesi... Vull donar les gràcies a l'Eugènia i al Quico, per incomptables raons. En primer lloc, per haver-me donat l'oportunitat de treballar en el projecte STREAMES. Aquesta experiència em va permetre col·laborar amb científics d'altres països, i va ser molt enriquidora tant a nivell científic com a nivell personal. També vull donar-los les gràcies per tot els coneixements que m'han transmès sobre biogeoquímica fluvial i ecologia en general, per totes les discussions científiques, pel l'entusiasme que transmeten, per tot (que crec que és molt!) el que han aportat a aquesta tesi.... L'Eugènia ha viscut el dia a dia d'aquesta tesi, ja que em van fer un raconet de treball idoni al CEAB (ho agraeixo moltíssim!). Moltes gràcies per haver dipositat tota la teva confiança en mi i per haver estat més segura que jo mateixa des del primer dia de que tot això acabaria plasmat en una tesi, per haver-me dedicat tot el teu temps, i pel suport moral que m'has donat durant els darrers mesos.

To all my friends from the STREAMES project, for their support during the thesis adventure!!! Specially to Antonio Romano, Björn, Esther, Gabriel, Markus, Pedro... for their scientific help during the project and for the nice moments during the meetings!!! And to Antonio Ruggiero, for his valuable support during his stays at the University of Barcelona and for reminding me that I had to eat every day despite of being lost in the Technicon world!!!

I am indebted to Jack Standford and Bonnie Ellis for all the facilities they provided to Jesús and me during our stay at the Flathead Lake Biological Station. To Charles Hall for his valuable comments on how to write an article (and also for the trouts from the lake!). To Marie Kohler for her valuable help with the library issues. To Ethan and Krista for all the time they invested going out with us around Montana! Thanks to all the staff from the Station for their support during our stay there.

A tots els estudiants que m'han ajudat de forma voluntària i amb molt d'entusiasme al llarg d'aquests cinc anys. Vull destacar en Martí, que em va donar un bon cop de mà amb les mostres de N<sub>2</sub>O! El Johanes, per la seva ajuda

durant els mostrejos d'estiu de 2003. La Marta, que em va ajudar amb els experiments de desnitrificació durant l'estiu de 2004! I al Jonatan, per la seva ajuda amb alguns anàlisis de clorofil·les durant la seves pràctiques al CEAB!!!

Moltes gràcies a tots els amics del Departament d'Ecologia que, encara que no m'han vist gaire durant l'etapa d'escriptura de la tesi, em fan sentir com a casa quan hi vaig. Gràcies al Cesc, la M<sup>a</sup> Àngeles, la Mireia, la Montse, la Núria, l'Octavi, el Rafa, la Tura, el Vicenç... A L'Eusebi, per la seva ajuda durant els mostrejos de camp i també al laboratori. A l'Andrea per haver-me donat un bon cop de mà amb l'aprenentatge de l'anàlisi de DOC. Al Joan Lluís, per haver-me ajudat sempre que ho he necessitat. Molt especialment, a la Susana, per haver-me obert les portes del Departament, per tot el temps que va dedicar per introduir-me en el món del Technicon i del CIA..., pels seus bons consells i el seu suport en els moments difícils, per les bones estones... Estic molt contenta d'haver pogut compartir aquesta etapa amb tú!!! Qui ens ho hauria dit, oi?

Moltes gràcies a tots els companys del CEAB. A la Xus i la Maika per la seva gran ajuda amb les qüestions relacionades amb la bibliografia. Al Ramon, per haver-me donat un cop de mà amb els temes informàtics sempre que ho he necessitat. A l'Anselm, per haver fet possibles les invencions pels mostrejos i el laboratori. A l'Alba, l'Andrea, el Boris, el Carlo, la Carol (les coses es veuen molt diferents des de l'altra banda! És horrible!!!), el Dani, l'Emma, el Fede, el Guillermo, la Jara, el Joao, el Marc, el Miquel, el Mikel i la Sandra, la Susanna (gràcies també per l'ajuda amb els anàlisis al TRAACS!), la Mireia, la Teresa, la Yolanda (seria una llista interminable!)... per haver-me donat un cop de mà sempre que ho he necessitat, per les converses de passadís i de cafè..., pel vostre suport!!! A Nico, por su ayuda durante los muestreos y por contagiarme su positivismo y buen humor en momentos de mucho cansancio. A Juanma, por animarme cuando se me agotaba la energía, por las conversaciones filosóficas sobre el correr del tiempo, por las melodías de Bach... y por haber hecho de estos dos años de despacho compartido una buena amistad!!! A la Raquel i el

Víctor, per la seva ajuda immesurable en moments molt complicats..., i també pels bons moments compartits!!!

Gràcies a tota la meva família (de Figueres, Navata, Barcelona, Castellvell, Riudoms i Terrassa) per la paciència que han tingut amb mi durant la tesi. Aquesta tesi m'ha tret moltes estones d'estar amb tots ells... Als meus avis, Carlos i Marta, que sempre m'han donat un racó de pau, m'han donat molts bon consells i m'han ajudat en tot el que han pogut... i per la il·lusió que m'han mostrat des del primer dia per aquesta tesi! A la meva mare, que ha lluitat sempre de valent per tirar endavant i m'ha donat tot el suport del món perquè pogués estudiar... No sap com l'arribo a admirar.

Sense el Jesús, això no hauria estat possible. Ha viscut aquesta tesi segon a segon des del començament. Vam tenir la bona sort de poder treballar junts en el projecte STREAMES, i això ens ha permès fer dues tesis en paral·lel. M'ha ajudat moltíssim al llarg d'aquests cinc anys, des del treball de camp fins al treball de despatx... M'ha ajudat de manera immesurable en la revisió i edició d'aquesta tesi. Moltes gràcies per la paciència que has tingut amb mi suportant els meus daltabaixos, el meu mal humor i l'obsessió per la tesi, especialment durant els darrers mesos... Gràcies pel teu suport incondicional. Moltes gràcies!!! Estic molt contenta d'haver tingut la oportunitat de fer aquest viatge plegats... però encara ho estic més pel viatge que ara ens espera!!!

Aquest estudi ha estat subvencionat per fons del projecte europeu STREAMES (EVK1-CT-2000-00081). El Servei Meteorològic de Catalunya em va cedir dades de les estacions meteorològiques de Sta. Maria de Palautordera i de Vic, gestionades per la Direcció General de Qualitat Ambiental del Departament de Medi Ambient i Habitatge. Els anàlisis d'òxid nítrós es van fer als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.



## References



- Acuña, V., A. Giorgi, I. Muñoz, and U. Uehlinger. 2004. Flow extremes and benthic organic matter shape the metabolism of a headwater Mediterranean stream. *Freshwater Biology* **49**:960-971.
- Albek, E. 2003. Estimation of point and diffuse contaminant loads to streams by non-parametric regressions analysis of monitoring data. *Water, Air, and Soil Pollution* **147**:229-243.
- Alexander, R. B., R. A. Smith, and G. E. Schwarz. 2000. Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. *Nature* **403**:758-761.
- Allan, J. D., 2001. *Stream ecology. Structure and function of running waters.* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands.
- Arcott, D. B., W. B. Bowden, and J. C. Finlay. 2000. Effects of desiccation and temperature/irradiance on the metabolism of 2 arctic stream bryophyte taxa. *Journal of the North American Benthological Society* **19**:263-273.
- Ashkenas, L. R., S. L. Johnson, S. V. Gregory, J. L. Tank, and W. M. Wollheim. 2004. A stable isotope tracer study of nitrogen uptake and transformation in an old-growth forest stream. *Ecology* **85**:1725-1739.
- Baker, A. 2003. Land use and water quality. *Hydrological Processes* **17**:2499-2501.
- Bartsch, A. F. 1948. Biological aspects of stream pollution. *Sewage Works Journal* **20**:292-302.
- Battin, T. J., L. A. Kaplan, J. D. Newbold, and C. M. E. Hansen. 2003. Contributions of microbial biofilms to ecosystem processes in stream mesocosms. *Nature* **426**:439-442.
- Bencala, K. E., D. M. McKnight, and G. W. Zellweger. 1987. Evaluation of natural tracers in an acidic and metal-rich stream. *Water Resources Research* **23**:827-836.
- Benstead, J. P., L. A. Deegan, B. J. Peterson, A. D. Huryn, W. B. Bowden, K. Suberkropp, K. M. Buzby, A. C. Green, and J. A. Vacca. 2005. Responses of a beaded Arctic stream to short-term N and P fertilisation. *Freshwater Biology* **50**:277-290.



- Bernal, S., A. Butturini, and F. Sabater. 2002. Variability of DOC and nitrate responses to storms in a small Mediterranean forested catchment. *Hydrology and Earth System Sciences* **6**:1031-1041.
- Bernhardt, E. S., R. O. Hall, and G. E. Likens. 2002. Whole-system estimates of nitrification and nitrate uptake in streams of the Hubbard Brook experimental forest. *Ecosystems* **5**:419-430.
- Bernhardt, E. S., and G. E. Likens. 2002. Dissolved organic carbon enrichment alters nitrogen dynamics in a forest stream. *Ecology* **83**:1689-1700.
- Bernhardt, E. S., and G. E. Likens. 2004. Controls on periphyton biomass in heterotrophic streams. *Freshwater Biology* **49**:14-27.
- Bernot, M. J., and W. K. Dodds. 2005. Nitrogen retention, removal, and saturation in lotic ecosystems. *Ecosystems* **8**:442-453.
- Biggs, B. J. F. 2000. Eutrophication of streams and rivers: dissolved nutrient-chlorophyll relationships for benthic algae. *Journal of the North American Benthological Society* **19**:17-31.
- Biggs, B. J. F., R. A. Smith, and M. J. Duncan. 1999. Velocity and sediment disturbance of periphyton in headwater streams: biomass and metabolism. *Journal of the North American Benthological Society* **18**:222-241.
- Bott, T. L. 1996. Primary productivity and community respiration. Pages 533-556 *in* F. R. Hauer and G. A. Lamberti, editors. *Methods in Stream Ecology*. Academic Press, San Diego, California, USA.
- Bott, T. L., J. T. Brock, C. S. Dunn, R. J. Naiman, R. W. Ovink, and R. C. Petersen. 1985. Benthic community metabolism in four temperate stream systems: an inter-biome comparison and evaluation of the river continuum concept. *Hydrobiologia* **123**:3-45.
- Bowden, W. B., J. C. Finlay, and P. E. Maloney. 1994. Long-term effects of PO<sub>4</sub> fertilization on the distribution of bryophytes in an arctic river. *Freshwater Biology* **32**:445-454.

- Bowes, M. J., W. A. House, and R. A. Hodgkinson. 2003. Phosphorus dynamics along a river continuum. *The Science of the Total Environment* **313**:199-212.
- Bradley, P. M., P. B. McMahon, and F. H. Chapelle. 1995. Effects of carbon and nitrate on denitrification in bottom sediments of an effluent-dominated river. *Water Resources Research* **31**:1063-1068.
- Brion, N., and G. Billen. 2000. Wastewater as a source of nitrifying bacteria in river systems: the case of the River Seine downstream from Paris. *Water Research* **34**:3213-3221.
- Butturini, A., T. J. Battin, and F. Sabater. 2000. Nitrification in stream sediment biofilms: the role of ammonium concentration and DOC quality. *Water Research* **34**:629-639.
- Butturini, A., and F. Sabater. 1998. Ammonium and phosphate retention in a Mediterranean stream: hydrological versus temperature control. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **55**:1938-1945.
- Carpenter, S. R., N. F. Caraco, D. L. Correll, R. W. Howarth, A. N. Sharpley, and V. H. Smith. 1998. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications* **8**:559-568.
- Casey, H., R. T. Clarke, and S. M. Smith. 1993. Increases in nitrate concentrations in the river Frome (Dorset) catchment related to changes in land use, fertilizer applications and sewage inputs. *Chemistry and Ecology* **8**:105-117.
- Clément, J-C., G. Pinay, and P. Marmonier. 2002. Seasonal dynamics of denitrification along topohydrosequences in three different riparian wetlands. *Journal of Environmental Quality* **31**:1025-1037.
- Cole, J. J., and Pace, M. L. 1995. Bacterial secondary production in oxic and anoxic freshwaters. *Limnology and Oceanography* **40**:1019-1027.
- Comas, J., E. Llorens, E. Martí, M.A. Puig, J. L. Riera, F. Sabater, and M. Poch. 2003. Knowledge acquisition in the STREAMES Project: the key process

- in the Environmental Decision Support System development. *Artificial Intelligence Communications* **16**:253-265.
- Crouzet, P., Leonard, J., Nixon, S., Rees, Y., Parr, W., Laffon, L., Bøgestrand, J., Kristensen, P., Lallana, C., Izzo, G., Bokn, T., Bak, J., Lack, T. J. 1999. Nutrients in European ecosystems. Report number 4. European Environment Agency, Luxemburg.
- D'Angelo, D. J., and J. R. Webster. 1991. Phosphorus retention in streams draining pine and hardwood catchments in the southern Appalachian mountains. *Freshwater Biology* **26**:335-345.
- D'Angelo, D. J., J. R. Webster, and E. F. Benfield. 1991. Mechanisms of stream phosphorus retention: an experimental study. *Journal of the North American Benthological Society* **10**:225-237.
- David, M. B., L. E. Gentry, D. A. Kovacic, and K. M. Smith. 1997. Nitrogen balance in and export from an agricultural watershed. *Journal of Environmental Quality* **26**:1038-1048.
- Davis, J. C., and G. W. Minshall. 1999. Nitrogen and phosphorus uptake in two Idaho (USA) headwater wilderness streams. *Oecologia* **119**:247-255.
- Davison, I. R. 1991. Environmental effects on algal photosynthesis: temperature. *Journal of Phycology* **27**:2-8.
- Dodds, W. K., B. J. F. Biggs, and R. L. Lowe. 1999. Photosynthesis-irradiance patterns in benthic microalgae: variations as a function of assemblage thickness and community structure. *Journal of Phycology* **35**:42-53.
- Dodds, W. K., M. A. Evans-White, N. M. Gerlanc, L. Gray, D. A. Gudder, M. J. Kemp, A. L. López, D. Stagliano, E. A. Strauss, J. L. Tank, M. R. Whiles, and W. M. Wolheim. 2000. Quantification of the nitrogen cycle in a prairie stream. *Ecosystems* **3**:574-589.
- Dodds, W. K., A. J. López, W. B. Bowden, S. Gregory, N. B. Grimm, S. K. Hamilton, A. E. Hershey, E. Martí, W. H. McDowell, J. L. Meyer, D. Morrall, P. J. Mulholland, B. J. Peterson, J. L. Tank, H. M. Valett, J. R. Webster, and W. Wollheim. 2002. N uptake as a function of concentration

- in streams. *Journal of the North American Benthological Society* **21**:206-220.
- Doyle, M. W., E. H. Stanley, and J. M. Harbor. 2003. Hydrogeomorphic controls on phosphorus retention in streams. *Water Resources Research* **39**:1-17.
- Duff, J. H., F. J. Triska, and R. S. Oremland. 1984. Denitrification associated with stream periphyton: chamber estimates from undisturbed communities. *Journal of Environmental Quality* **13**:514-518.
- Edwards, R. T., and J. L. Meyer. 1987. Metabolism of a sub-tropical low gradient blackwater river. *Freshwater Biology* **17**:251-263.
- Edwards, R. W., and M. Owens. 1962. The effects of plants on river conditions IV. The oxygen balance of a chalk stream. *The Journal of Ecology* **50**:207-220.
- Elosegui, A., X. Arana, A. Basaguren, and J. Pozo. 1995. Self-purification processes along a medium-size stream. *Environmental Management* **19**:931-939.
- Falkowski, P. G., and J. LaRoche. 1991. Acclimatation to spectral irradiance in algae. *Journal of Phycology* **27**:8-14.
- Fellows, C. S., H. M. Valett, and C. N. Dahm. 2001. Whole-stream metabolism in two montane streams: Contribution of the hyporheic zone. *Limnology and Oceanography* **46**:523-531.
- Fenchel, T., G. M. King, and T. H. Blackburn. 1998. *Bacterial Biogeochemistry: The Ecophysiology of Mineral Cycling*. Academic Press, San Diego, California, USA.
- Finlay, J. C., and W. B. Bowden. 1994. Controls on production of bryophytes in an arctic tundra stream. *Freshwater Biology* **32**:455-466.
- Fisher, S. G., L. J. Gray, N. B. Grimm, and D. E. Busch. 1982. Temporal succession in a desert stream ecosystem following flash flooding. *Ecological Monographs* **52**:93-110.

- Fisher, S. G., N. B. Grimm, E. Martí, R. M. Holmes, and J. B. Jones Jr. 1998. Material spiraling in stream corridors: a telescoping ecosystem model. *Ecosystems* **1**:19-34.
- García-Ruiz, R., S. N. Pattinson, and B. A. Whitton. 1998a. Denitrification and nitrous oxide production in sediments of the Wiske, a lowland eutrophic river. *Science of the Total Environment* **210-211**:307-320.
- García-Ruiz, R., S. N. Pattinson, and B. A. Whitton. 1998b. Denitrification in river sediments: relationship between process rate and properties of water and sediment. *Freshwater Biology* **39**:467-476.
- Gasith, A., and V. H. Resh. 1999. Streams in Mediterranean climate regions: abiotic influences and biotic responses to predictable seasonal events. *Annual Review of Ecology and Systematics* **30**:51-81.
- Genereux, D. P., and H. F. Hemond. 1992. Determination of gas exchange rate constants for a small stream on Walker Branch Watershed, Tennessee. *Water Resources Research* **28**:2365-2374.
- Gibson, C. A. 2004. Alterations in ecosystem processes as a result of anthropogenic modifications to streams and their catchments. Ph. D. thesis. Athens, Georgia, USA.
- Gordon, N. D., T. A. McMahon, and B. L. Finlayson. 1992. Stream hydrology: an introduction for ecologists. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England.
- Grimm, N. B., and S. G. Fisher. 1986. Nitrogen limitation in a Sonoran Desert stream. *Journal of the North American Benthological Society* **5**:2-15.
- Grimm, N. B., J. M. Grove, S. T. A. Pickett, and C. L. Redman. 2000. Integrated approaches to long-term studies of urban ecological systems. *BioScience* **50**:571-584.
- Grimm, N. B., R. W. Sheibley, C. L. Crenshaw, C. N. Dahm, W. J. Roach, and L. H. Zeglin. 2005. N retention and transformation in urban streams. *Journal of the North American Benthological Society* **24**:626-642.

- Grischek, T., M. K. Hiscock, T. Metschies, F. P. Dennis, and W. Nestler. 1998. Factors affecting denitrification during infiltration of river water into a sand and gravel aquifer in Saxony, Germany. *Water Research* **32**:450-460.
- Guasch, H., 1995. Primary production of epilithic biofilms in Mediterranean streams. Ph. D. thesis. Departament d'Ecologia, Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain.
- Guasch, H., E. Martí, and S. Sabater. 1995. Nutrient enrichment effects on biofilm metabolism in a Mediterranean stream. *Freshwater Biology* **33**:373-383.
- Guasch, H., and S. Sabater. 1995. Seasonal variations in photosynthesis-irradiance responses by biofilms in Mediterranean streams. *Journal of Phycology* **31**:727-735.
- Haggard, B. E., D. E. Storm, and E. H. Stanley. 2001. Effect of a point source input on stream nutrient retention. *Journal of the American Water Resources Association* **37**:1291-1299.
- Hall, R. O., E. S. Bernhardt, and G. E. Likens. 2002. Relating nutrient uptake with transient storage in forested mountain streams. *Limnology and Oceanography* **47**:255-265.
- Hall, R. O., B. J. Peterson, and J. L. Meyer. 1998. Testing a nitrogen cycling model of a forest stream by using a nitrogen-15 tracer addition. *Ecosystems* **1**:283-298.
- Hall, R. O., and J. L. Tank. 2003. Ecosystem metabolism controls nitrogen uptake in streams in Grand Teton National Park, Wyoming. *Limnology and Oceanography* **48**:1120-1128.
- Hamilton, S. K., J. L. Tank, D. F. Raikow, W. M. Wolheim, B. J. Peterson, and J. R. Webster. 2001. Nitrogen uptake and transformation in a midwestern U.S. stream: A stable isotope enrichment study. *Biogeochemistry* **54**:297-340.

- Hart, B. T., P. Freeman, and I. D. McKelvie. 1992. Whole-stream phosphorus release studies: variation in uptake length with initial phosphorus concentration. *Hydrobiologia* **235/236**:573-584.
- Hart, D. D., and C. M. Finelli. 1999. Physical-biological coupling in streams: The pervasive effects of flow on benthic organisms. *Annual Review of Ecology and Systematics* **30**:363-395.
- Hart, D. D., and C. T. Robinson. 1990. Resource limitation in a stream community: phosphorus enrichment effects on periphyton and grazers. *Ecology* **71**:1494-1502.
- Heathwaite, A. L., P. J. Johnes, and N. E. Peters. 1996. Trends in nutrients. *Hydrological Processes* **10**:263-293.
- Henley, W. J. 1993. Measurement and interpretation of photosynthetic light-response curves in algae in the context of photoinhibition and diel changes. *Journal of Phycology* **29**:729-739.
- Hill, A. R. 1982. Phosphorus and major cations mass balances for two rivers during low summer flows. *Freshwater Biology* **12**:293-304.
- Hill, W. R. 1996. Effects of light. Pages 121-148 *in* R. J. Stevenson, M. L. Bothwell, and R. L. Lowe, editors. *Algal Ecology: freshwater benthic ecosystems*. Academic Press, San Diego, California, USA.
- Hill, W. R., and H. L. Boston. 1991. Community development alters photosynthesis-irradiance relations in stream periphyton. *Limnology and Oceanography* **36**:1375-1389.
- Hill, W. R., M. G. Ryon, and E. M. Schilling. 1995. Light limitation in a stream ecosystem: responses by primary producers and consumers. *Ecology* **76**:1297-1309.
- Holmes, R. M., J. B. Jones Jr, S. G. Fisher, and N. B. Grimm. 1996. Denitrification in a nitrogen-limited stream ecosystem. *Biogeochemistry* **33**:125-146.

- House, W. A., and F. H. Denison. 1997. Nutrient dynamics in a lowland stream impacted by sewage effluent: Great Ouse, England. *The Science of the Total Environment* **205**:25-49.
- Hynes, H. B. N. 1978. *The biology of polluted waters*. Liverpool University Press, Cambridge, Great Britain.
- Hynes, H. B. N. 1979. *The ecology of running waters*. Liverpool University Press, Liverpool, Great Britain.
- Inwood, S. E., J. L. Tank, and M. J. Bernot. 2005. Patterns of denitrification associated with land use in 9 midwestern headwater streams. *Journal of the North American Benthological Society* **24**:227-245.
- Jassby, A. D., and T. Platt. 1976. Mathematical formulation of the relationship between photosynthesis and light for phytoplankton. *Limnology and Oceanography* **21**:540-547.
- Jenkins, M. C., and W. M. Kemp. 1984. The coupling of nitrification and denitrification in two estuarine sediments. *Limnology and Oceanography* **29**:609-619.
- Jordan, T. E., and D. E. Weller. 1996. Human contributions to terrestrial nitrogen flux. *BioScience* **46**:655-664.
- Kaenel, B. R., H. Buehrer, and U. Uehlinger. 2000. Effects of aquatic plant management on stream metabolism and oxygen balance in streams. *Freshwater Biology* **45**:85-95.
- Kaplan, L. A. 1994. A field and laboratory procedure to collect, process, and preserve freshwater samples for dissolved organic carbon analysis. *Limnology and Oceanography* **39**:1470-1476.
- Kemp, M. J., and W. K. Dodds. 2001. Spatial and temporal patterns of nitrogen concentrations in pristine and agriculturally-influenced prairie streams. *Biogeochemistry* **53**:125-141.
- Kemp, M. J., and W. K. Dodds. 2002. Comparisons of nitrification and denitrification in prairie and agriculturally influenced streams. *Ecological Applications* **12**:998-1009.



- Kim, K., J. S. Lee, C. W. Oh, G. S. Hwang, J. Kim, S. Yeo, Y. Kim, and S. Park. 2002. Inorganic chemicals in an effluent-dominated stream as indicators for chemical reactions and streamflows. *Journal of Hydrology* **264**:147-156.
- Knowles, R. 1979. Denitrification, acetylene reduction, and methane metabolism in lake sediments exposed to acetylene. *Applied and Environmental Microbiology* **38**:486-493.
- Knowles, R. 1982. Denitrification. *Microbiological Reviews* **46**:43-70.
- Kopáček, J., and P. Blažka. 1994. Ammonium uptake in alpine streams in the High Tatra Mountains (Slovakia). *Hydrobiologia* **294**:157-165.
- Kronvang, B., C. C. Hoffmann, L. M. Svendsen, J. Windolf, J. P. Jensen, and J. Dørge. 1999. Retention of nutrients in river basins. *Aquatic Ecology* **33**:29-40.
- Laursen, A. E., and S. P. Seitzinger. 2004. Diurnal patterns of denitrification, oxygen consumption and nitrous oxide production in rivers measured at the whole-reach scale. *Freshwater Biology* **49**:1448-1458.
- Lohman, K., J. Jones, and C. Baysinger-Daniel. 1991. Experimental evidence for nitrogen limitation in a northern Ozark stream. *Journal of the North American Benthological Society* **10**:14-23.
- Maltchik, L., S. Molla, C. Casado, and C. Montes. 1994. Measurement of nutrient spiralling in a Mediterranean stream: comparison of two extreme hydrological periods. *Archiv für Hydrobiologie* **130**:215-227.
- Martí, E., J. Aumatell, L. Godé, M. Poch, and F. Sabater. 2004. Nutrient retention efficiency in streams receiving inputs from wastewater treatment plants. *Journal of Environmental Quality* **33**:285-293.
- Martí, E., N. B. Grimm, and S. G. Fisher. 1997. Pre- and post-flood retention efficiency of nitrogen in a Sonoran Desert stream. *Journal of the North American Benthological Society* **16**:805-819.
- Martí, E., and F. Sabater. 1996. High variability in temporal and spatial nutrient retention in Mediterranean streams. *Ecology* **77**:854-869.

- Martin, L. A., P. J. Mulholland, J. R. Webster, and H. M. Valett. 2001. Denitrification potential in sediments of headwater streams in the southern Appalachian Mountains, USA. *Journal of the North American Benthological Society* **20**:505-519.
- Marzolf, E. R., P. J. Mulholland, and A. D. Steinman. 1994. Improvements to the diurnal upstream-downstream oxygen change technique for determining whole-stream metabolism in small streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **51**:1591-1599.
- Masseret, E., C. Ambland, and G. Bourdier. 1998. Changes in the structure and metabolic activities of periphytic communities in a stream receiving treated sewage from a waste stabilization pond. *Water Research* **32**:2299-2314.
- Maxwell, D. P., S. Falk, C. G. Trick, and N. P. A. Huner. 1994. Growth at low temperature mimics high-light acclimation in *Chlorella vulgaris*. *Plant Physiology* **105**:535-543.
- McClain, M. E., E. W. Boyer, C. L. Dent, S. E. Gergel, N. B. Grimm, P. M. Groffman, S. C. Hart, J. W. Harvey, C. A. Johnston, E. Mayorga, W. H. McDowell, and G. Pinay. 2003. Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic ecosystems. *Ecosystems* **6**:301-312.
- McCull, R. H. S. 1974. Self-purification of small freshwater streams: phosphate, nitrate, and ammonia removal. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research* **8**:375-388.
- McTammany, M. E., J. R. Webster, E. F. Benfield, and M. A. Neatrour. 2003. Longitudinal patterns of metabolism in a southern Appalachian river. *Journal of the North American Benthological Society* **22**:359-370.
- Meals, D. W., S. N. Levine, D. Wang, J. P. Hoffmann, E. A. Cassell, J. C. Drake, D. K. Pelton, H. M. Galarneau, and A. B. Brown. 1999. Retention of spike additions of soluble phosphorus in a northern eutrophic stream. *Journal of the North American Benthological Society* **18**:185-198.

- Merriam, J. L., W. H. McDowell, J. L. Tank, W. M. Wolheim, C. L. Crenshaw, and S. L. Johnson. 2002. Characterizing nitrogen dynamics, retention and transport in a tropical rainforest stream using an *in situ*  $^{15}\text{N}$  addition. *Freshwater Biology* **47**:143-160.
- Merseburger, G. C., E. Martí, and F. Sabater. 2005. Net changes in nutrient concentrations below a point source input in two streams draining catchments with contrasting land uses. *Science of the Total Environment* **347**:217-229.
- Meybeck, M. 2003. Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndromes. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B* **358**:1935-1955.
- Meyer, J. L. 1989. Can P/R ratio be used to assess the food base of stream ecosystems? A comment on Rosenfeld and Mackay (1987). *OIKOS* **54**:119-121.
- Meyer, J. L., W. H. McDowell, T. L. Bott, J. W. Elwood, C. Ishizaki, J. M. Melack, B. L. Peckarsky, B. J. Peterson, and P. A. Rublee. 1988. Elemental dynamics in streams. *Journal of the North American Benthological Society* **7**:410-432.
- Meyer, J. L., M. J. Paul, and W. K. Taulbee. 2005. Stream ecosystem function in urbanizing landscapes. *Journal of the North American Benthological Society* **24**:602-612.
- Miller, M. C., P. DeOliveira, and G. G. Gibeau. 1992. Epilithic diatom community response to years of  $\text{PO}_4$  fertilization: Kuparuk River, Alaska (68 N Lat.). *Hydrobiologia* **240**:103-119.
- Mulholland, P. J., C. S. Fellows, J. L. Tank, N. B. Grimm, J. R. Webster, S. K. Hamilton, E. Martí, L. Ashkenas, W. B. Bouden, W. K. Dodds, W. H. McDowell, M. J. Paul, and B. J. Peterson. 2001. Inter-biome comparison of factors controlling stream metabolism. *Freshwater Biology* **46**:1503-1517.

- Mulholland, P. J., and W. R. Hill. 1997. Seasonal patterns in streamwater nutrients and dissolved organic carbon concentration: Separating catchment flow path and in-stream effects. *Water Resources Research* **33**:1297-1306.
- Mulholland, P. J., E. R. Marzolf, S. P. Hendricks, and R. V. Wilkerson. 1995. Longitudinal patterns of nutrient cycling and periphyton characteristics in streams: a test of upstream-downstream linkage. *Journal of the North American Benthological Society* **14**:357-370.
- Mulholland, P. J., E. R. Marzolf, J. R. Webster, D. R. Hart, and S. P. Hendricks. 1997. Evidence that hyporheic zones increase heterotrophic metabolism and phosphorus uptake in forest streams. *Limnology and Oceanography* **42**:443-451.
- Mulholland, P. J., J. D. Newbold, J. W. Elwood, L. A. Ferren, and J. R. Webster. 1985. Phosphorus spiralling in wood-land streams: seasonal variations. *Ecology* **66**:1012-1023.
- Mulholland, P. J., A. D. Steinman, and J. W. Elwood. 1990. Measurement of phosphorus uptake length in streams: comparison of radiotracer and stable  $PO_4$  releases. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **47**:2351-2357.
- Mulholland, P. J., J. L. Tank, D. M. Sanzone, J. R. Webster, W. M. Wollheim, B. J. Peterson, and J. L. Meyer. 2000a. Ammonium and nitrate uptake lengths in a small forested stream determined by  $^{15}N$  tracer and short-term nutrient enrichment experiments. *Verhandlungen Internationale Vereinigung für Limnologie* **27**:1320-1325.
- Mulholland, P. J., J. L. Tank, D. M. Sanzone, W. M. Wollheim, B. J. Peterson, J. R. Webster, and J. L. Meyer. 2000b. Nitrogen cycling in a forest stream determined by a  $^{15}N$  tracer addition. *Ecological Monographs* **70**:471-493.
- Munn, N. L., and J. L. Meyer. 1990. Habitat-specific solute retention in two small streams: an intersite comparison. *Ecology* **71**:2069-2082.

- Murphy, J., and J. P. Riley. 1962. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* **27**:31-36.
- Neal, C., H. P. Jarvie, S. M. Howarth, P. G. Whitehead, R. J. Williams, M. Neal, M. Harrow, and H. Wickham. 2000. The water quality of the River Kennet: initial observations on a lowland chalk stream impacted by sewage inputs and phosphorus remediation. *The Science of the Total Environment* **251/252**:477-495.
- Newbold, J. D., J. W. Elwood, R. V. O'Neill, and W. VanWinkle. 1981. Measuring nutrient spiralling in streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **38**:860-863.
- Nielsen, L. P., P. B. Christensen, N. P. Revsbech, and J. Sorensen. 1990. Denitrification and photosynthesis in stream sediment studied with microsensor and whole-core techniques. *Limnology and Oceanography* **35**:1135-1144.
- Nilsson, C., J. E. Pizzuto, G. E. Moglen, M. A. Palmer, E. H. Stanley, N. E. Bockstael, and L. C. Thompson. 2003. Ecological forecasting and the urbanization of stream ecosystem: Challenges for economists, hydrologists, geomorphologists, and ecologists. *Ecosystems* **6**:659-674.
- Nishio, T., I. Koike, and A. Hattori. 1983. Estimates of denitrification and nitrification in coastal and estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology* **45**:444-450.
- Norman, B. 1993. Filtration of water samples for DOC studies. *Marine Chemistry* **41**:239-242.
- Odum, H. T. 1956. Primary production in flowing waters. *Limnology and Oceanography* **1**:102-117.
- Odum, E. P., J. T. Finn, and E. H. Franz. 1979. Perturbation theory and subsidy-stress gradient. *BioScience* **29**:349-352.

- Ortiz, J. D. 2005. Responses of the benthic macroinvertebrate community to a point source in La Tordera stream (Catalonia, NE Spain). Ph. D. thesis. Institut de Medi Ambient, Universitat de Girona, Girona, Spain.
- Ostrom, N. E., L. O. Hedin, J. C. von Fischer, and G. P. Robertson. 2002. Nitrogen transformations and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> removal at a soil-interface: a stable isotope approach. *Ecological Applications* **12**:1027-1043.
- Owens, M. 1974. Measurements on non-isolated natural communities in running waters. Pages 111-119 *in* R. A. Vollenweider, editor. A manual on methods for measuring primary production in aquatic environments. Blackwell Scientific Publications, Oxford, United Kingdom.
- Palmer, M., E. Bernhardt, E. Chornesky, S. Collins, A. Dobson, C. Duke, B. Gold, R. Jacobson, S. Kingsland, R. Kranz, M. Mappin, M. L. Martinez, F. Micheli, J. Morse, M. Pace, M. Pascual, S. Palumbi, O. J. Reichman, A. Simons, A. Townsend, and M. Turner. 2005. Ecology for a crowded planet. *Science* **304**:1251-1252.
- Pattinson, N. S., R. García-Ruiz, and B. A. Whitton. 1998. Spatial and seasonal variation in denitrification in the Swale-Ouse system, a river continuum. *Science of the Total Environment* **210-211**:289-305.
- Paul, M. J., and J. L. Meyer. 2001. Streams in the urban landscape. *Annual Review of Ecology and Systematics* **32**:333-365.
- Payne, W. J. 1973. Reduction of nitrogenous oxides by microorganisms. *Bacteriological Reviews* **37**:409-452.
- Peterson, B. J., L. Deegan, J. Helfrich, J. E. Hobbie, M. Hullar, B. Moller, T. E. Ford, A. Hershey, A. Hiltner, G. Kipphut, M. A. Lock, D. M. Fiebig, V. McKinley, M. C. Miller, J. R. Vestal, R. Ventullo, and G. Volk. 1993. Biological responses of a tundra river to fertilization. *Ecology* **74**:653-672.
- Peterson, B. J., J. E. Hobbie, and T. L. Corliss. 1983. A continuous-flow periphyton bioassay: tests of nutrient limitation in a tundra stream. *Limnology and Oceanography* **28**:583-591.

- Peterson, B. J., W. M. Wolheim, P. J. Mulholland, J. R. Webster, J. L. Meyer, J. L. Tank, E. Martí, W. B. Bowden, H. M. Valett, A. E. Hershey, W. H. McDowell, W. K. Dodds, S. K. Hamilton, S. Gregory, and D. D. Morrall. 2001. Control of nitrogen export from watersheds by headwater streams. *Science* **292**:86-90.
- Pfenning, K. S., and P. B. McMahon. 1996. Effect of nitrate, organic carbon, and temperature on potential denitrification rates in nitrate-rich riverbed sediments. *Journal of Hydrology* **187**:283-295.
- Pimentel, D., J. Houser, E. Preiss, O. White, H. Fang, L. Mesnick, T. Barsky, S. Tarichei, J. Schreck, and S. Alpert. 1997. Water resources: agriculture, the environment, and society. *BioScience* **47**:97-106.
- Pinay, G., T. O'Keefe, R. E. Edwards, and R. J. Naiman. 2003. Potential denitrification activity in the landscape of a Western Alaska drainage basin. *Ecosystems* **6**:336-343.
- Rathbun, R. E., D. W. Stephens, D. J. Schultz, and D. Y. Tai. 1978. Laboratory studies of gas tracers for reaeration. *Proceedings of the American Society of Civil Engineering* **104**:215-229.
- Romano, J., and J. Krol. 1993. Capillary ion electrophoresis, an environmental method for the determination of anions in waters. *Journal of Chromatography A* **640**:403-412.
- Rosemond, A. D. 1993. Interactions among irradiance, nutrients, and herbivores constrain a stream algal community. *Oecologia* **95**:585.
- Rosemond, A. D., P. J. Mulholland, and J. W. Elwood. 1993. Top-down and bottom-up control of stream periphyton: Effects of nutrients and herbivores. *Ecology* **74**:1264-1280.
- Rosenfeld, J. S., and R. J. Mackay. 1987. Assessing the food base of stream ecosystems: alternatives to the P/R ratio. *OIKOS* **50**:141-147.
- Royer, T. V., J. L. Tank, and M. B. David. 2004. Transport and fate of nitrate in headwater agricultural streams in Illinois. *Journal of Environmental Quality* **33**:1296-1304.

- Rysgaard, S., N. Rysgaard-Petersen, N. P. Sloth, K. Jensen, and L. P. Nielsen. 1994. Oxygen regulation of nitrification and denitrification in sediments. *Limnology and Oceanography* **39**:1643-1652.
- Sabater, F., A. Butturini, E. Martí, I. Muñoz, A. Romaní, J. Wray, and S. Sabater. 2000. Effects of riparian vegetation removal on nutrient retention in a Mediterranean stream. *Journal of the North American Benthological Society* **19**:609-620.
- Sabater, F., and E. Martí. 2000. Towards a holistic view of nutrient dynamics in fluvial ecosystems. *Verhandlungen Internationale Vereinigung für Limnologie* **27**:3111-3116.
- Schaler, J. L., T. V. Royer, M. B. David, and J. L. Tank. 2004. Denitrification associated with plants and sediments in an agricultural stream. *Journal of the North American Benthological Society* **23**:667-676.
- Sebetich, M. J., V. C. Kennedy, S. M. Zand, R. J. Avanzino, and G. W. Zellweger. 1984. Dynamics of added nitrate and phosphate compared in a northern California woodland stream. *Water Resources Bulletin* **20**:93-102.
- Seitzinger, S. P. 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography* **33**:702-724.
- Shieh, S. H., B. C. Kondratieff, and J. V. Ward. 1999. Longitudinal changes in benthic organic matter and macroinvertebrates in a polluted Colorado plains stream. *Hydrobiologia* **411**:191-209.
- Simon, K. S., and E. F. Benfield. 2002. Ammonium retention and whole-stream metabolism in cave streams. *Hydrobiologia* **482**:31-39.
- Simon, K. S., C. R. Townsend, B. J. F. Biggs, and W. B. Bowden. 2005. Temporal variation of N and P uptake in 2 New Zealand streams. *Journal of the North American Benthological Society* **24**:1-18.
- Sinsabaugh, R. L. 1997. Large-scale trends for stream benthic respiration. *Journal of the North American Benthological Society* **16**:119-122.



- Sjodin, A. L., W. M. Jr. Lewis, and J. F. I. Saunders. 1997. Denitrification as a component of the nitrogen budget for a large plains river. *Biogeochemistry* **39**:327-342.
- Slavik, K., B. J. Peterson, L. A. Deegan, W. B. Bowden, A. E. Hershey, and J. E. Hobbie. 2004. Long-term responses of the Kuparuk river ecosystem to phosphorus fertilization. *Ecology* **85**:939-954.
- Smith, R. A., G. E. Schwarz, and R. B. Alexander. 1997. Regional interpretation of water-quality monitoring data. *Water Resources Research* **33**:2781-2798.
- Steinhart, G. S., G. E. Likens, and P. M. Groffman. 2000. Denitrification in stream sediments in five northeastern (USA) streams. *Verhandlungen Internationale Vereinigung für Limnologie* **27**:1331-1336.
- Steinman, A. D., and G. A. Lamberti. 1996. Biomass and pigments of benthic algae. Pages 295-313 *in* F. R. Hauer, and G. A. Lamberti, editors. *Methods in stream ecology*. Academic press, San Diego, California.
- Stream Solute Workshop. 1990. Concepts and methods for assessing solute dynamics in stream ecosystems. *Journal of the North American Benthological Society* **9**:95-119.
- Swank, W. T., and W. H. Caskey. 1982. Nitrate depletion in a second-order mountain stream. *Journal of Environmental Quality* **11**:581-584.
- Tank, J. L., and W. K. Dodds. 2003. Nutrient limitation of epilithic and epixylic biofilms in ten North American streams. *Freshwater Biology* **48**:1031-1049.
- Tank, J. L., J. L. Meyer, D. M. Sanzone, P. J. Mulholland, J. R. Webster, B. J. Peterson, W. M. Wolheim, and N. E. Leonard. 2000. Analysis of nitrogen cycling in a forest stream during autumn using a <sup>15</sup>N-tracer addition. *Limnology and Oceanography* **45**:1013-1029.
- Tank, J. L., and M. J. Winterbourn. 1995. Biofilm development and invertebrate colonization of wood in four New Zealand streams of contrasting pH. *Freshwater Biology* **34**:303-315.

- Tchobanoglous, G., and F. L. Burton. 1991. Wastewater engineering: treatment, disposal, and reuse. *Series in Water Resources and Environmental Engineering*. McGraw-Hill, New York.
- Technicon instrument system. 1976. Technicon method guide. Tarrytown, New York.
- Tiedje, J. M., S. Simkins, and P. M. Groffman. 1989. Perspectives on measurement of denitrification in the field including recommended protocols for acetylene based methods. *Plant and Soil* **115**:261-284.
- Triska, F. J., V. C. Kennedy, R. J. Avanzino, G. W. Zellweger, and K. E. Bencala. 1989. Retention and transport of nutrients in a third-order stream in northwestern California: hyporheic processes. *Ecology* **70**:1893-1905.
- Uehlinger, U., C. König, and P. Reichert. 2000. Variability of photosynthesis-irradiance curves and ecosystem respiration in a small river. *Freshwater Biology* **44**:493-507.
- Uehlinger, U., and M. W. Naegeli. 1998. Ecosystem metabolism, disturbance, and stability in a prealpine gravel bed river. *Journal of the North American Benthological Society* **17**:165-178.
- Valett, H. M., C. L. Crenshaw, and P. F. Wagner. 2002. Stream nutrient uptake, forest succession, and biogeochemical theory. *Ecology* **83**:2888-2901.
- Valett, H. M., C. N. Morrice, C. N. Dahm, and M. E. Campana. 1996. Parent lithology, surface-groundwater exchange, and nitrate retention in headwater streams. *Limnology and Oceanography* **41**:333-345.
- Vannote, R., G. Minshall, K. Cummins, J. Sedell, and C. Cushing. 1980. The river continuum concept. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **37**:130-137.
- Ventullo, R. M., and J. J. Rowe. 1982. Denitrification potential of epilithic communities in a lotic environment. *Current Microbiology* **7**:29-33.
- Verhagen, F. J. M., and H. J. Laanbroek. 1991. Competition for ammonium between nitrifying and heterotrophic bacteria in dual energy-limited chemostats. *Applied and Environmental Microbiology* **57**:3255-3263.

- Verhagen, F. J. M., H. Duyts, and H. J. Laanbroek. 1992. Competition for ammonium between nitrifying and heterotrophic bacteria in continuously percolated soil columns. *Applied and Environmental Microbiology* **58**:3303-3311.
- Vitousek, P. M., J. D. Aber, R. W. Howarth, G. E. Likens, P. A. Matson, D. W. Schindler, W. H. Schlesinger, and D. G. Tilman. 1997. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications* **7**:737-750.
- Walsh, C. J. 2000. Urban impacts on the ecology of receiving waters: a framework for assessment, conservation and restoration. *Hydrobiologia* **431**:107-114.
- Walsh, C. J., A. H. Roy, J. W. Feminella, P. D. Cottingham, P. M. Groffman, and R. P. Morgan II. 2005. The urban stream syndrome: current knowledge and the search for a cure. *Journal of the North American Benthological Society* **24**:706-723.
- Wang, H., M. Hondzo, C. Xu, V. Poole, and A. Spacie. 2003. Dissolved oxygen dynamics of streams draining an urbanized and an agricultural catchment. *Ecological Modelling* **160**:145-161.
- Webster, J. R., D. J. D'Angelo, and G. T. Peters. 1991. Nitrate and phosphate uptake in streams at Coweeta Hydrologic Laboratory. *Verhandlungen Internationale Vereinigung für Limnologie* **24**:1681-1686.
- Webster, J. R., P. J. Mulholland, J. L. Tank, H. M. Valett, W. K. Dodds, B. J. Peterson, W. B. Bowden, C. N. Dahm, S. Findlay, S. V. Gregory, N. B. Grimm, S. K. Hamilton, S. L. Johnson, E. Martí, W. H. McDowell, J. L. Meyer, D. D. Morrall, S. A. Thomas, and W. M. Wollheim. 2003. Factors affecting ammonium uptake in streams - an inter-biome perspective. *Freshwater Biology* **48**:1329-1352.
- Wetzel, R. G., and G. E. Likens. 2000. *Limnological analyses*. Springer-Verlag, New York, USA.

- WFD (Water Framework Directive). 2000. Official Publication of the European Community, L327, Brussels.
- Wilcock, R. J., M. R. Scarsbrook, K. J. Costley, and J. W. Nagels. 2002. Controlled release experiments to determine the effects of shade and plants on nutrient retention in a lowland stream. *Hydrobiologia* **485**:153-169.
- Wiley, M. J., L. L. Osborne, and R. W. Larimore. 1990. Longitudinal structure of an agricultural prairie river system and its relationship to current stream ecosystem theory. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **47**:373-384.
- Winterbourn, M. J. 1990. Interactions among nutrients, algae and invertebrates in a New Zealand mountain stream. *Freshwater Biology* **23**:463-474.
- Wollheim, W. M., B. J. Peterson, L. A. Deegan, J. E. Hobbie, B. Hooker, W. B. Bowden, K. J. Edwardson, D. B. Arscott, A. E. Hershey, and J. Finlay. 2001. Influence of stream size on ammonium and suspended particulate nitrogen processing. *Limnology and Oceanography* **46**:1-13.
- Young, R. G., and A. D. Huryn. 1996. Interannual variation in discharge controls ecosystem metabolism along a grassland river continuum. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **53**:2199-2211.
- Young, R. G., and A. D. Huryn. 1998. Comment: improvements to the diurnal upstream-downstream dissolved oxygen change technique for determining whole-stream metabolism in small streams. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* **55**:1784-1785.
- Young, R. G., and A. D. Huryn. 1999. Effects of land use on stream metabolism and organic matter turnover. *Ecological Applications* **9**:1359-1376.





