

# **Noves tecnologies per a la determinació de la qualitat ecològica de l'aigua en embassaments**

**Javier Soria Perpiñá**

**Tesi Doctoral en Biodiversitat i Biologia Evolutiva  
Març, 2017**

**Directors: Juan Miguel Soria García  
Concha Durán Lalaguna  
Eduardo Vicente Pedrós**









Doctorat en Biodiversitat i Biologia Evolutiva

Línia d'investigació: Limnologia

# **Noves tecnologies per a la determinació de la qualitat ecològica de l'aigua en embassaments**

**JAVIER SORIA PERPIÑA**

**TESI DOCTORAL**

Març, 2017



Tesi presentada per JAVIER SORIA PERPIÑÁ per a optar al grau de Doctor en Biodiversitat per la Universitat de València, amb el títol

NOVES TECNOLOGIES PER A LA DETERMINACIÓ DE LA  
QUALITAT ECOLÒGICA DE L'AIGUA EN EMBASSAMENTS

Firmat: Javier Soria Perpiñá

Tesi dirigida pels Doctors en Ciències Biològiques,

Dr. JUAN MIGUEL SORIA GARCÍA

Dra. CONCHA DURAN LALAGUNA

Dr. EDUARDO VICENTE PEDRÓS

Firmat: Juan Miguel Soria García  
Professor Doctor d'Ecologia  
Universitat de València

Firmat: Concha Durán Lalaguna  
Cap de Servei de Qualitat d'Aigües  
Confederació Hidrogràfica del Xúquer

Firmat: Eduardo Vicente Pedrós  
Catedràtic d'Ecologia  
Universitat de València



*Si coneixes el color d'un llac, aleshores també  
coneixes les seues altres característiques.*

**(Thienemann, 1925)**





# AGRAÏMENTS

Si sóc sincer, quan fa gairebé set anys que vaig decidir emprendre el camí del doctorat no confiava massa en arribar a aquest punt, el d'acabar aquest treball, el que si que sabia és que volia intentar-ho.

El primer que hem ve a al cap és l'inici d'aquesta etapa que ara acaba, quan assegut al despatx d'Eduard ell em va preguntar si em comprometia a fer el doctorat, i jo, mig convençut mig desconfiat, vaig dir que si. Moltes gràcies per aquesta oportunitat.

Juan Miguel, moltíssimes gràcies per la sensatesa i l'espenta que m'has donat al llarg d'aquests anys, i sobretot per donar-me llibertat a l'hora d'elaborar aquesta tesi, ja que he après tant dels encerts com de les errades.

Concha, gràcies per acceptar formar part d'aquest treball; esperem que, al menys en part, en un futur l'administració aplique alguna de les nostres conclusions.

He de donar les gràcies als meus companys del projecte de l'Ebre amb els que he passat tantes hores al llarg d'aquests anys, tant als mostreigs durant l'estiu com a la Universitat la resta de l'any. Carmen, gràcies per dir-me sempre que acabara quan abans; al final he tardat però ho he aconseguit. Olga, primer de tot enhorabona pel xiquet i després donar-te les gràcies per les teues explicacions i per les xerrades de laboratori. Mari Loli, quants mostreigs que ens hem papat!! I els que ens queden... Esperem que ens ho passem tant bé com fins ara.

Gràcies siberianos, sé que no sempre heu tingut temps per a ajudar-me, però quan heu pogut ho heu fet de manera desinteressada. Antonio i Carlos, moltes gràcies pel vostre temps i els vostres coneixements.

Paco, gràcies pels consells que m'has donat quan t'interrogava durant els trajectes de casa a la Universitat i de la Universitat a casa, així com per la teua paciència ja que després de tant de temps encara segueixes portant-me.

Ramón, moltes gràcies per la teua ajuda, ja que sense tu part d'aquesta tesi no hauria estat possible. Moltes gràcies.

Vergatarios, encara gràcies que ens aguantem uns als altres, ja que si no parles amb algú que està fent o ha fet una tesi, per molt que expliques el que et passa no et comprendran mai completament. Gràcies per les rialles a la cafeteria, cerveses i sopars que hem compartit i que espere seguim compartint. Carla, Maria A, Maria B, Maikol, Marjori, Mariela, Maru, Nayeli, Gabriela i Sara. Maria B., gràcies per les teues visites en la recta final; riures ajuda molt.

A les “compis” de despatx o com a Sara li agrada dir, “cubículo de locura”. Gabriela i Sara, quants moments i quanta tensió que hem passat allà dins, on hem acabat els tres les nostres tesis. Moltes gràcies pel vostre temps i consells, però sobretot per la decoració del despatx, que ara que estic sol agraiïsc. Punks not dead!

A l'Hort de Masies. Camilos, gràcies per deixar-me passar dos mesos amb vosaltres, durant els quals vaig començar a escriure aquesta tesi i que em van vindre molt i molt bé.

A tots els grups d'amics que en un moment o altre han hagut d'aguantar les meues xerrades sobre la tesi, que alguns escoltaven amb atenció i altres amb resignació. Espurna, Komuna kabra, Atarantats, H&D, Lo que fem bo i els Desapegats del poble. En especial a Rafel i Molina per les seues aportacions lingüístiques.

Finalment m'agradaria agrair de tot cor la paciència i suport de la meua família, que sempre ha estat, està i estarà al meu costat. Vos estime!





# ÍNDIX

---

Agraïments

Índex

Abreviatures

Resum

Capítols:

1. Introducció general .....	1
2. Material i metodologia analítica general .....	11
3. Estimació acurada de la profunditat de la zona fòtica i ús d'equacions empíriques .....	33
4. Influència del mètode de quantificació de la clorofil·la <i>a</i> en els índexs de qualitat .....	57
5. Fluorescència del CDOM com a aproximació a la concentració de DOC en embassaments i variables que hi influeixen .....	95
6. Ús de la teledetecció en l'anàlisi i seguiment de la qualitat de l'aigua .....	139
7. Discussió general .....	199
Conclusions .....	209
Bibliografia .....	213
Annexos .....	235

# Índex de taules

---

<i>Taula 2.1. Valors de les variables que defineixen la tipologia de masses d'aigua artificials i molt modificades assimilables a llacs o lèntiques.</i> .....	21
<i>Taula 2.2. Mostres emprades al llarg de la tesi.</i> .....	24
<i>Taula 2.3. Esquema de la recol·lecció de mostres en funció del paràmetre.</i> .....	28
<i>Taula 3.1. Coeficients d'extinció dels estudis considerats.</i> .....	36
<i>Taula 3.2. Embassaments per tipus.</i> .....	42
<i>Taula 3.3. Multiplicadors per a cada tipus de divisió.</i> .....	47
<i>Taula 3.4. Resultats per a la profunditat de la zona fòtica utilitzant ambdues metodologies, el quantòmetre de PAR i el disc de Secchi fent servir tant el multiplicador de la DMA com els multiplicadors en funció de la tipologia dels embassaments (CEDEX).</i> .....	50
<i>Taula 4.1. Gradient de dissolvents.</i> .....	65
<i>Taula 4.2. Principals característiques dels mètodes de quantificació de concentració de clorofil·la a emprats.</i> .....	69
<i>Taula 4.3. Paràmetres indicadors i classes de l'estat tròfic.</i> .....	71
<i>Taula 4.4. Paràmetres i rangs del RQE per a la determinació del potencial ecològic normatiu.</i> .....	71
<i>Taula 4.5. Paràmetres i classes per a la determinació del potencial ecològic experimental.</i> .....	72
<i>Taula 4.6. Percentatges (%) de sobre (+) o subestimació (-) entre mètodes.</i> .....	77
<i>Taula 4.7. ET dels diferents embassaments estudiats en funció del mètode d'obtenció de la concentració de la clorofil·la a.</i> .....	87
<i>Taula 4.8. PE experimental i normatiu dels diferents embassaments estudiats en funció del mètode d'obtenció de la concentració de la clorofil·la a.</i> .....	88
<i>Taula 5.1. Mostres emprades en el present estudi.</i> .....	102

<b>Taula 5.2.</b> Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres integrades i puntuals. ....	114
<b>Taula 5.3.</b> Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres classificades segons el TRH. ....	116
<b>Taula 5.4.</b> Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres classificades segons la concentració de clorofil-la a. ....	118
<b>Taula 5.5.</b> Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres classificades segons la concentració de SS. ....	120
<b>Taula 5.6.</b> Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres classificades segons la SC. ....	122
<b>Taula 5.7.</b> Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres classificades en funció de la qualitat dels embassaments. ....	126
<b>Taula 5.8.</b> Resultats de la prova t-Student per als diferents grups establerts pels paràmetres i els índex de qualitat. ....	128
<b>Taula 5.9.</b> Resultats de l'avaluació dels millors algoritmes obtinguts. ....	128
<b>Taula 6.1.</b> Tipus de mostres i nombre d'imatges emprades per any. ....	144
<b>Taula 6.2.</b> Detalls de la resolució radiomètrica i espacial del Landsat 8. Sensors OLI (Imatges de la terra operatives) i TIRS (Sensors infrarojos tèrmics). ....	146
<b>Taula 6.3.</b> Alguns treballs sobre les variables a estudiar utilitzant sensors de baixa resolució espectral. ....	147
<b>Taula 6.4.</b> Relacions establertes entre les dades de camp i les dades de reflectància. ....	149
<b>Taula 6.5.</b> Límits de canvi de classe d'ET en funció de la concentració de DOC en $\text{mg L}^{-1}$ de C. ....	160
<b>Taula 6.6.</b> Mitjanes de les variables estudiades per als grups establerts amb els resultats del PCA. ....	164
<b>Taula 6.7.</b> Nombre de mostres per als grups definits. Les mostres de les variables clorofil-la a i CDOM es separen en integrades i puntuals. ....	165
<b>Taula 6.8.</b> Imatges emprades i mostres per a les que s'han utilitzat. ....	165



<b>Taula 6.9.</b> <i>Coeficients de determinació i <math>R^2</math> ajustada més significatius per a la <math>Z_{DS}</math> dels diferents grups establerts.</i> .....	167
<b>Taula 6.10.</b> <i>Coeficients de determinació i <math>R^2</math> ajustada més significatius per a la concentració de clorofil·la a dels diferents grups establerts per als dos tipus de mostra estudiats.</i> .....	168
<b>Taula 6.11.</b> <i>Coeficients de determinació i <math>R^2</math> ajustada més significatius per a les relacions establertes entre la reflectància i el CDOM dels diferents grups establerts per als dos tipus de mostra estudiats.</i> .....	169
<b>Taula 6.12.</b> <i>Límits de canvi de classe de l'estat tròfic per al CDOM.</i> .....	175

# Índex de figures

---

<b>Figura 2.1.</b> Situació de la conca del riu Ebre en la península Ibèrica. ....	11
<b>Figura 2.2.</b> Mapa geològic i d'embassaments segons el tipus d'utilització. ....	13
<b>Figura 2.3.</b> Mapa altimètric (m). ....	15
<b>Figura 2.4.</b> Climograma de clima continental. ....	16
<b>Figura 2.5.</b> Climograma de clima mediterrani. ....	16
<b>Figura 2.6.</b> Climograma de clima oceànic. ....	17
<b>Figura 2.7.</b> Climograma de clima d'alta muntanya. ....	17
<b>Figura 2.8.</b> Mapa climàtic dels embassaments estudiats. ....	17
<b>Figura 2.9.</b> Mapa de la distribució de la precipitació total anual (mm/any). ....	18
<b>Figura 2.10.</b> Mapa de les temperatures mitjanes anuals (°C). ....	19
<b>Figura 2.11.</b> Mapa de vegetació. ....	22
<b>Figura 2.12.</b> Tipologia dels embassaments estudiats. ....	23
<b>Figura 2.13.</b> Recipients utilitzats per a la conservació de mostres. ....	26
<b>Figura 3.1.</b> Lectura del disc de Secchi. ....	40
<b>Figura 3.2.</b> Perfils verticals de concentració de clorofil·la a, terbolesa i extinció lluminosa dels embassaments de Yesa (esquerra) i Ortigosa (dreta). ....	45
<b>Figura 3.3.</b> Regressions lineals entre la $Z_{eu(PAR)}$ i les característiques òptiques considerades: concentració de clorofil·la a, terbolesa, SS i $Z_{DS}$ . ....	46
<b>Figura 3.4.</b> Regressions lineals entre la $Z_{eu(PAR)}$ i la $Z_{eu}$ calculada amb els set multiplicadors calculats. ....	48
<b>Figura 4.1.</b> Sonda SBE19 amb el Phytoflash. ....	66
<b>Figura 4.2.</b> Perfils verticals de concentració de clorofil·la a de quatre embassaments amb diferent ET. ....	74

<b>Figura 4.3.</b> Regressions lineals entre les concentracions de clorofil·la a dels diferents mètodes emprats. ....	76
<b>Figura 4.4.</b> Percentatge d'error relatiu dels mètodes estudiats en funció de la concentració de clorofil·la a de la mostra del mètode de referència. ....	79
<b>Figura 4.5.</b> Percentatge d'error relatiu dels mètodes estudiats en funció de la concentració de clorofil·la a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de la mostra del mètode de referència, utilitzant únicament les mostres superiors a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . ....	81
<b>Figura 4.6.</b> Percentatge d'error relatiu dels mètodes estudiats en funció de la profunditat (m) de la mostra puntual. ....	82
<b>Figura 4.7.</b> Percentatge d'error relatiu dels mètodes estudiats en funció de la profunditat (m) de la mostra puntual després d'eliminar les mostres del fons. ....	83
<b>Figura 4.8.</b> Percentatge d'error relatiu dels mètodes estudiats en funció de la concentració de clorofil·la a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de la mostra del mètode de referència, utilitzant únicament les mostres integrades. ....	85
<b>Figura 5.1.</b> Perfils verticals de concentració de CDOM i valors de concentració de DOC de les mostres puntuals. ....	110
<b>Figura 5.2.</b> Regressions lineals entre els dos fluorímetres i les dades de DOC. ....	112
<b>Figura 5.3.</b> Regressions lineals entre els dos fluorímetres i el DOC amb les dades de les mostres integrades. ....	112
<b>Figura 5.4.</b> Regressions lineals entre els dos fluorímetres i el DOC amb les dades de les mostres puntuals. ....	113
<b>Figura 5.5.</b> Regressions lineals entre els dos fluorímetres i el DOC amb les dades de les mostres integrades, classificades en funció del Temps de Residència Hidràulica (TRH). ....	117
<b>Figura 5.6.</b> Regressions lineals entre els dos fluorímetres i el DOC amb les dades de les mostres integrades, classificades en funció de la concentració de clorofil·la a (Clf. a). ....	119
<b>Figura 5.7.</b> Regressions lineals entre els dos fluorímetres i el DOC amb les dades de les mostres integrades, classificades en funció de la concentració de SS. ....	121

<b>Figura 5.8.</b> Regressions lineals entre els dos fluorímetres i el DOC amb les dades de les mostres integrades, classificades en funció de la SC de l'embassament. ....	123
<b>Figura 5.9.</b> Regressions lineals entre el CDOM dels dos fluorímetres i el DOC de les dades de les mostres integrades dels embassaments classificats com a oligotròfics o ultraoligotròfics, i bons o de màxim potencial. ....	124
<b>Figura 5.10.</b> Regressions lineals entre el CDOM dels dos fluorímetres i el DOC de les dades de les mostres integrades dels embassaments classificats com a mesotròfics, i moderats o de pitjor qualitat. ....	125
<b>Figura 6.1.</b> Esquema metodològic seguit per a l'obtenció dels algoritmes de les variables estudiades. ....	144
<b>Figura 6.2.</b> Sistemes aquàtics observables des de sensors satel·litaris amb diferent resolució espacial a Europa. ....	147
<b>Figura 6.3.</b> Conjunt de les onze imatges utilitzades amb indicació de la seua ubicació numèrica en el sistema mundial de referència (WRS2) de les imatges de la sèrie Landsat. ....	148
<b>Figura 6.4.</b> Imatge en fals color. ....	157
<b>Figura 6.5.</b> Imatge amb l'ampliació del requadre de 3x3 pixels. ....	157
<b>Figura 6.6.</b> Imatge resultat de l'aplicació de l'algoritme per al CDOM. ....	158
<b>Figura 6.7.</b> Màscara d'aigua. ....	159
<b>Figura 6.8.</b> Imatge de concentració de CDOM. ....	159
<b>Figura 6.9.</b> Representació dels embassaments estudiats a l'espai definit pels eixos 1 i 2 del PCA. ....	162
<b>Figura 6.10.</b> Embassament de La Peña en 2015 amb 12,5 mg L <sup>-1</sup> de SS. ....	163
<b>Figura 6.11.</b> Embassament de El Val en 2015 amb 22,6 mg L <sup>-1</sup> de clorofil·la a. ....	163
<b>Figura 6.12.</b> Embassament de Albiña en 2015 amb 124 QSE. ....	163

<b>Figura 6.13.</b> Embassament de Las Torcas en 2013 amb 124 QSE. ....	163
<b>Figura 6.14.</b> Embassament de Alloz en 2013 amb 4,2 m de profunditat de disc de Secchi. ....	164
<b>Figura 6.15.</b> Embassament de Baserca en 2013 amb 16 m de profunditat de disc de Secchi. ....	164
<b>Figura 6.16.</b> Regressió entre el quocient B1/B4 i les concentracions de CDOM per a les mostres puntuals. ....	169
<b>Figura 6.17.</b> Espectres de reflectància d'embassaments ultraoligotròfics (Baserca i Llauset). ....	172
<b>Figura 6.18.</b> Espectres de reflectància d'embassaments amb valor negatiu per a l'algoritme general (Alloz i Yesa) i amb elevada concentració de SS (La Peña). ....	172
<b>Figura 6.19.</b> Efecte de les addicions graduals d'una suspensió d'argila blanca en la reflectància de aigua. ....	173
<b>Figura 6.20.</b> Espectres de reflectància d'embassaments eutròfics (Oliana i El Val). ....	173
<b>Figura 6.21.</b> Espectres de reflectància d'embassaments oligotròfics i mesotròfics (Camarasa, Cueva Foradada, Mezalocha i Mequinensa). ....	173
<b>Figura 6.22.</b> Variació espacial de les variables estudiades al llarg de l'embassament d'Oliana (direcció cua-presa). ....	176
<b>Figura 6.23.</b> Mapes temàtics de la variació espacial al llarg de l'embassament d'Oliana de les variables estudiades. ....	177
<b>Figura 6.24.</b> Mapes temàtics que mostren la variació espacial entre embassaments de l'ET en funció de la $Z_{DS}$ . ....	178
<b>Figura 6.25.</b> Mapes temàtics de l'embassament de Maidevera (Eutròfic). ....	179

<b>Figura 6.26.</b> Mapes temàtics de l'embassament de Rialb (Mesotròfic). .....	180
<b>Figura 6.27.</b> Mapes temàtics de l'embassament de Yesa (Oligotròfic). .....	181
<b>Figura 6.28.</b> Mapes temàtics de l'embassament de Canelles (Ultraoligotròfic). .....	182
<b>Figura 6.29.</b> Imatges en fals color natural de la zona del baix Ebre. ....	183
<b>Figura 6.30.</b> Mapes de $Z_{DS}$ de la zona del baix Ebre. ....	184
<b>Figura 6.31.</b> Mapes de l'ET en funció de la $Z_{DS}$ de la zona del baix Ebre. ....	184
<b>Figura 6.32.</b> Mapes de concentració de clorofil·la a de la zona del baix Ebre. ....	185
<b>Figura 6.33.</b> Mapes de l'ET en funció de la concentració de clorofil·la a de la zona del baix Ebre. ....	185
<b>Figura 6.34.</b> Mapes de concentració de CDOM de la zona del baix Ebre. ....	186
<b>Figura 6.35.</b> Mapes de l'ET en funció de la concentració de CDOM de la zona del baix Ebre. ....	186



# ABREVIATURES

---

B: Banda

CHE: Confederació Hidrogràfica de l'Ebre

CDOM: Matèria orgànica dissolta cromofòrica

CEDEX: *Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas*

Clf. *a*: Clorofil·la *a*

DMA: Directiva marc de l'aigua

DMSO: Dimetilsulfòxid

CT: Carboni total

DOC: Carboni orgànic dissolt

DOM: Matèria orgànica dissolta

DS: Disc de Secchi

ER %: Percentatge d'error relatiu

EEMS: Matriu espectroscòpica d'excitació emissió

ET: Estat tròfic

ETM+: Enhanced thematic mapper Plus

HPLC: Cromatografia líquida d'alta resolució

IGA: Índex de grups algals

IOP: Propietats òptiques inherents

IPH: Instrucció de planificació hidrològica



OCDE: Organització per la Cooperació i el Desenvolupament Econòmic

PCA: Anàlisi de components principals

PE: Potencial ecològic

PAR: Radiació fotosintèticament activa

QSE: Equivalents de sulfat de quinina

RLM: Regressió lineal múltiple

RMSE: Error de l'arrel quadrada de la mitjana

SBE19: Sea-Bird 19 plus V2

SC: Superfície de conca

SQ: Sulfat de quinina

SS: Sòlids suspesos totals

TM: Thematic mapper

TRH: Temps de residència hidràulica

UAF: Unitat absorbància de formacina

UE: Unió Europea

$Z_{DS}$ : Profunditat del disc de Secchi

$Z_{eu}$ : Profunditat zona eufòtica

# RESUM

---

La qualitat de les aigües superficials i subterrànies té un protagonisme creixent, ja que l'aigua és un element essencial per a la vida i, amb l'augment de la població, la contaminació, i les conseqüències del canvi global, està convertint-se en un bé escàs. Especialment a l'Europa meridional, on els models climàtics preveuen un augment dels períodes de sequera i unes pluges més concentrades i torrencials. Aquesta situació provocarà que els embassaments de zones amb dèficit hídric, amb gran importància per a la provisió d'aigua potable, siguin encara més indispensables per a la població, i en conseqüència siga fonamental mantenir la qualitat ecològica dels embassaments en el millor estat possible a través d'estudis i seguiments de control de la qualitat de l'aigua. En aquest sentit és la Directiva Marc de l'Aigua (DMA) qui ha obligat als estats membres a establir programes de seguiment de l'estat de les aigües superficials, directiva transposada a la legislació espanyola mitjançant l'Ordre ARM/2656/2008, de 10 de setembre, que aprova la instrucció de planificació hidrològica (IPH), i el Reial Decret 817/2015, de 11 de setembre, per el que s'estableixen els criteris de seguiment i avaluació de l'estat de les aigües superficials i les normes de qualitat ambiental. Programes de seguiment i avaluació que s'han d'ajustar a les condicions regionals i locals millorant les tècniques de mostreig i seguiment per al control de la qualitat de les aigües, intentant ser el més eficients i eficaços possible en l'anàlisi.

Partint d'aquest punt, el que es pretén és què per al seguiment de la qualitat de l'aigua dels embassaments per a l'acompliment de la legislació, les anàlisis es duguen a terme amb el menor nombre de mostres necessàries i mínim processat per a obtenir la màxima informació possible, que ens ajude tant

en el propòsit de determinar l'estat ecològic de la massa d'aigua com en la presa de decisions en la seua gestió hídrica. Aquest estat ecològic s'anomena potencial ecològic (PE) quan es fa referència a les masses molt modificades assimilables a llacs, categoria en la que es classifiquen els embassaments i en la que el PE s'estableix mitjançant el càlcul d'indicadors fisicoquímics, biològics i hidromorfològics.

Un dels paràmetres fisicoquímics es la transparència de l'aigua, que influència directament els indicadors biològics, i actua com a factor limitant en la producció primària i distribució dels organismes en una massa d'aigua. Per aquest motiu als anàlisis s'utilitza la mostra integrada de la zona fòtica (zona on es produeix en general la major part de la producció primària) per a determinar la qualitat de les masses d'aigua, seguint les indicacions de la "Metodología para el establecimiento del estado ecológico según la Directiva Marco del Agua en la Confederación Hidrográfica del Ebro" elaborat per Vicente *et al.* (2005). Mentre que un dels principals paràmetres biològics és la clorofil·la *a*, ja que la seua concentració a l'aigua ens dona una aproximació sobre la biomassa del fitoplàncton (productors primaris), l'augment del qual reflexa signes simptomàtics d'alteració dels cicles dels nutrients i l'estructura de la xarxa tròfica relacionats amb l'eutrofització, un dels principals problemes de les aigües superficials.

Un altre paràmetre poc utilitzat per a la determinació de la qualitat de l'aigua, però relacionat amb el metabolisme dels ecosistemes, i que té una importància creixent per la seua influència en el canvi climàtic és la concentració de carboni orgànic dissolt (DOC), les fluctuacions del qual poden repercutir en l'estat ecològic de l'aigua. A més, la presència de DOC en l'aigua per a abastiment pot derivar en problemes greus, ja que de la cloració d'aigua rica en DOC es formen com a resultat subproductes clorats cancerígens.

L'aspecte interessant és que la concentració de DOC podria determinar-se a través del seu component òpticament actiu, el CDOM (matèria orgànica dissolta acolorida).

L'estudi d'aquestes variables es va dur a terme durant els períodes estivals de l'any 2010 fins a l'any 2015 en 59 embassaments de la conca del riu Ebre, aprofitant els projectes de seguiment de les masses d'aigua molt modificades de la Confederació Hidrogràfica de l'Ebre (CHE). Aquests projectes tenen l'objectiu de determinar la qualitat ecològica dels embassaments i dur a terme la comparació de mètodes per poder traslladar avanços teòrics a marcs metodològics d'avaluació operatius.

Respecte al primer paràmetre estudiat, la transparència, el protocol de mostreig de fitoplàncton en llacs i embassaments estableix l'obtenció de la profunditat de la zona fòtica com el resultat de la multiplicació d'una constant general (2,5), per la mesura de la profunditat de visió del disc de Secchi. Però, amb l'ús d'una constant única per a totes les masses d'aigua podríem estar distorsionant la profunditat real de la zona fòtica. Un mètode molt més exacte per a obtenir la profunditat de la capa fòtica és l'ús d'un luxòmetre per a mesurar la quantitat de llum que penetra a cada profunditat. Així, per a augmentar la fiabilitat en la determinació de la profunditat de la zona fòtica, es van calcular una relació d'equacions empíriques relacionades amb el càlcul de la profunditat de la zona fòtica per a un lloc i una època de l'any determinats, per a revisar el multiplicador actual i determinar si seria necessari l'ús d'un o diversos multiplicadors nous. Els resultats obtinguts van determinar que per millorar el càlcul de la profunditat de la zona fòtica a partir de la profunditat del disc de Secchi seria necessari utilitzar diversos multiplicadors, els calculats en funció de la tipologia dels embassaments elaborada per a determinar els rangs

de cada classe de PE dels paràmetres de qualitat, recomanant per tant el seu ús en el seguiment estival a la demarcació de la CHE.

En segon lloc, la concentració de clorofil·la  $a$  és un paràmetre que s'ha aplicat àmpliament a la majoria d'índexs per determinar l'estat dels ecosistemes d'aigua dolça, però generalment no s'especifica quin mètode utilitzar per al seu càlcul, tot i que hi ha mètodes més sensibles que altres. Per aquest motiu, es van comparar diversos mètodes d'obtenció de la concentració de la clorofil·la  $a$ , per a constatar si l'aplicació d'un o altre mètode per al càlcul de la concentració de la clorofil·la  $a$  influïa en el càlcul dels índexs de qualitat biològica, i poder determinar quin és el més eficaç i eficient en termes econòmics i laborals per a dur a terme treballs de control de qualitat en embassaments. Els resultats mostren que els mètodes de mesura de la concentració de clorofil·la  $a$ , espectrofotomètric, fluorimètric i cromatogràfic, ofereixen resultats comparables dins de la zona fòtica, que el mètode cromatogràfic és el que proporciona els valors més baixos i que els fluorímetres de camp sobreestimen les mostres de fons on les concentracions són molt baixes i hi ha major presència de productes de degradació. L'aplicació d'índexs de qualitat amb els valors dels tres mètodes emprats, indica que l'existència o absència de diferències es deu a la quantitat de paràmetres que es consideren als índexs. De manera que en la pràctica rutinària d'anàlisis de seguiment puntual per al control de la qualitat es recomana l'ús de la fluorimetria de camp per la seua eficiència i volum d'informació, ja que podem determinar on es troba el màxim de concentració de clorofil·la  $a$  del perfil vertical, el que ens serviria per a adaptar la gestió hídrica a les condicions de l'embassament i millorar la seua qualitat.

Al mateix temps que s'agafaven les mostres que marca el protocol de mostreig, es va analitzar la concentració de matèria orgànica a través del DOC i

el CDOM per a buscar una relació entre ambdues concentracions per a una regió (conca hidrogràfica del riu Ebre) i una estació (període estival) determinades, ja que l'aproximació només es pot fer si existeix una relació constant de CDOM i DOC, i és coneix per a unes regions i estacions determinades. A més de la relació directa entre les dos variables, per a definir les condicions en les que aquesta relació és més significativa, es van usar quatre paràmetres que condicionen les concentracions de la matèria orgànica dissolta i per tant, estan relacionades amb l'impuls del cicle del carboni dins dels ecosistemes. Així, també es van classificar els embassaments en funció de la mida de la seua conca drenant, el temps de residència hidràulica (TRH), la concentració de sòlids en suspensió i la concentració de clorofil·la *a*, i així poder observar i determinar com la relació entre el DOC i el CDOM es veia influenciada per aquests paràmetres. Els resultats indiquen que els perfils verticals de DOC i CDOM són contraris, el DOC disminueix mentre que el CDOM augmenta en profunditat, de manera que si es vol estudiar una relació entre les dues variables s'ha de buscar amb mostres de superfície o de la zona fòtica. La concentració de clorofil·la *a*, com a font de matèria orgànica autòctona, i el TRH, com a determinant de la matèria orgànica al·lòctona, són les variables que influeixen més fortament en la relació entre el DOC i el CDOM per a l'estació i àmbit d'estudi, relació que es veu minvada en augmentar tant la concentració de clorofil·la *a* com el TRH.

Aquests tres paràmetres estan relacionats amb les propietats òptiques inherents a l'aigua, que són: les propietats òptiques de l'aigua (transparència), el fitoplàncton (clorofil·la *a*), el CDOM i el trípton. I, per tant, són paràmetres que afecten a l'espectre de reflectància de l'aigua, podent ser determinats a través de sensors remots, la qual cosa pot proporcionar major informació de manera contínua amb un menor esforç de mostreig en camp i d'aquesta manera augmentar la resolució espacial i temporal de les variables estudiades

(profunditat del disc de Secchi, concentració de clorofil·la *a* i CDOM). Així, mitjançant l'ús de sensors satel·litaris es podria calcular l'estat de la qualitat de totes les masses d'aigua de la CHE en només uns dies, la qual cosa ajudaria a complementar els programes de mostreig *in situ* sense necessitat d'elevades despeses econòmiques. I, com demostren els resultats, els algoritmes obtinguts són adequats per a augmentar la resolució espacial dels paràmetres estudiats mitjançant l'ús de sensors satel·litaris, per al període i àmbit d'estudi. A més, la variabilitat espacial de les variables observades als mapes temàtics ha demostrat la asimetria característica dels embassaments entre la presa i la cua. Per tant, la determinació de la qualitat de l'aigua limitada a una mostra prop de la presa ens dona informació de l'aigua que extraurem de l'embassament, important per a la gestió hídrica, però no de l'estat ecològic al llarg d'aquest.

En síntesi, tenint en compte la finalitat i les exigències dels anàlisis de seguiment de masses d'aigua molt modificades, el protocol dels mostreigs periòdics es veuria modificat en primer lloc en la determinació de la profunditat de la zona fòtica, on es seguiria fent servir el disc de Secchi però utilitzant els nous multiplicadors per tipus d'embassament. I en segon lloc, l'obtenció de la concentració de clorofil·la *a* es duria a terme amb fluorímetres de camp, recomanant un sensor conduït i amb sensor de profunditat, i utilitzant per al calibratge mostres puntuals de zones on el perfil és constant. Obtenint així, a més de la concentració de la zona fòtica, la situació de la concentració màxima dins del perfil vertical, element indispensable per a dur a terme una adequada gestió hídrica dels embassaments, essencial per a mantenir un adequat estat ecològic de les masses d'aigua. I utilitzar la teledetecció per augmentar la resolució espacial i temporal de la informació.

Juntament amb aquests canvis metodològics, pensem que s'hauria d'afegir el seguiment de la matèria orgànica amb la realització de perfils

verticals i l'elaboració de mapes temàtics, ja que el seguiment del CDOM ens podria ajudar a prevenir i reduir la presència de matèria orgànica als embassaments, la qual cosa repercutiria en l'estalvi de costos en la potabilització d'aigües per a abastiment i en la reducció d'emissions de gasos d'efecte hivernacle a l'atmosfera.

En definitiva, la següent tesi pretén contribuir en l'estudi i la millora de la metodologia emprada en l'anàlisi de la qualitat d'un recurs tan important com és l'aigua. Fent servir les tecnologies més avançades bé siga per a millorar altres mètodes més fàcils i econòmics d'utilitzar, com per a introduir-ne de nous que faciliten i milloren els protocols de seguiment. Amb la finalitat d'utilitzar el menor nombre de mostres necessàries i mínim processat, i obtenir el major nombre d'informació possible per a determinar tant l'estat ecològic de la massa d'aigua com per a prendre decisions sobre la gestió hídrica.





# SUMMARY

---

The quality of shallow and underground waters has a growing prominence, considering that water is an essential element for life and, with the rise of population, pollution and the consequences of the global change, is becoming a scarce asset. Primarily on southern Europe, where the climatic models forecast a rise of draught periods and more concentrated and heavy rains. This situation will cause that reservoirs from zones with hydrological deficit, with great importance for the supply of drinking water, will be even more essential for the population, and as a consequence keeping the ecological quality of reservoirs in their best possible state through studies and monitoring of water's quality control will be fundamental. In this regard it is the Water Framework Directive (DMA) that has compelled member states to establish programmes for the monitoring of the state of shallow waters. Programmes that have to adjust to regional and local conditions improving the sampling and monitoring techniques for the water's quality control, trying to be as efficient and effective as possible in the analysis.

Starting from this point, what it is envisaged is for the monitoring of the reservoir's water quality for the accomplishment of the DMA, the analyses are carried out with the lesser number of samples necessary and the minimum processing in order to obtain the larger amount of information possible, so as to help determining the ecological state of the water mass as in the decision making about its hydrological management. This ecological state in the DMA is called ecological potential (PE) when it is referred to very modified masses considered as lakes, category under which reservoirs are classified and where

the PE is established by the calculation of a physiochemical, biological and hydromorphological indicators.

One of the physiochemical parameters is water transparency, which influences directly the biological indicators and acts as a limiting factor in the primary production and distribution of organisms in a water mass. For this reasons the analysis uses the integrated sample of the photic zone (zone where the major part of primary production is produced in general) for determining the quality of water masses. Being one of the main biological parameters the chlorophyll a, since its concentration in water gives us an approximation about the abundance of phytoplankton (primary producers), whose growth reflects symptomatic signs of alteration of the nutrients' cycles and the trophic network's structure related to eutrophication, one of the main problems of shallow waters.

Another parameter less used for the determination of water's quality, but related to the ecosystems' metabolism, and one that has a growing importance for its influence in climate change is the concentration of melted organic carbon (DOC), whose fluctuations can impact water's ecological state. Besides, the presence of DOC in supply water can lead to grave problems, since from water cloration rich in DOC are formed as a result carcinogenic chlorate byproducts. The interesting aspect is that the DOC concentration could be determined through its optically active component, the CDOM (coloured dissolved organic matter).

The study of these variables was carried out during summertime periods from 2010 until 2015 in 59 reservoirs in the Ebro river basin. Using monitoring projects of very modified water masses from the Ebro River Basin Authority (CHE), carried out with the purpose of determining the ecological quality in application of the DMA in order perform the comparison between methods and

being able to transfer theoretical advances to operational assessment methodological frameworks.

As for the first parameter studied, transparency, the sampling protocol for the phytoplankton analysis in lakes and reservoirs, establishes the obtention of the depth of the photic zone as a result of the multiplication of a general constant (2'5), by the measure of the depth of view of the Secchi disk. But, with the use of a unique constante for every water masses we could be distorting the real depth of the photic zone. A much more exact method for obtaining the depth of the photic layer is the use of a luxmeter to measure the quantity of light that pierces at each depth. Thus, to increase the reliability in the determination of the photic zone's depth, a relation of empirical equations related to the estimation of the photic zone's depth for a determined season and place were calculated, in order to revise the current multiplier and determine the necessity for one or several new multipliers. The results obtained determined that in order to improve the estimation of the photic zone's depth from the depth of Secchi's disk would be necessary to use several multipliers, the ones estimated according to the typology of the reservoirs devised to determine the rank of each PE class of the quality parameters, thus recommending its use in the summertime monitoring in the area of the CHE.

Secondly, the concentration of chlorophyll a is a parameter applied broadly to the majority of indices to determine the state of the fresh water ecosystems, but generally it is not specified which method to use for its calculation, despite being more sensible methods than others. for this reason, several methods for obtaining the chlorophyll a concentration were compared in order to verify if the application of one or another method for calculation chlorophyll a concentration influenced the calculation of biological quality indices, and being able to determine which one is the most effective and

efficient in labour and economic terms to carry out quality control works in reservoirs. The results show that the methods for measuring the chlorophyll a concentration (spectrophotometric, fluorimetric and chromatographic) offer comparable results inside the photic zone, that the chromatographic method is the one that presents the lower values and that field fluorimeters overvalue the depth samples where the concentrations are very low and there is a higher presence of degradation products. The application of quality indices with values of the three used methods indicates that the existence or absence of differences is due to the quantity of parameters that are considered in the indices. Therefore, in the routine practice of isolated monitoring analyses for quality control it is recommended the use of field fluorimetry for its efficiency and volume of information, since we can determine where the maximum concentration of chlorophyll a in the vertical profile is found, which would enable us for adapting the hydrological management to the conditions of the reservoir and to improve its quality.

At the same time that the samples in compliance with the rules of the sampling protocol, the concentration of organic matter through the DOC and CDOM was analysed in order to find a relation between both concentrations for a region -Ebro river basin- and a season -summertime- since the estimate can only be made if it exists a constant relation of CDOM to DOC and is known for specific regions and seasons. Besides the direct connection between both variables, in order to define the conditions in which this connection is more significative four parameters that condition the dissolved organic matter concentrations were used and therefore are related to the impulse of the carbon cycle inside the ecosystems. Thus, also the reservoirs were classified according to the size of its draining basin, the hydraulic residence time (TRH), the concentration of solids in suspension and the concentration of chlorophyll a in order to be able to observe and determine how the relation between the DOC

and the CDOM was influenced by these parameters. The results indicate that the DOC and CDOM vertical profiles are contrary, the DOC decreases while the CDOM increases in depth, so if we want to study a relation between both variables we have to search for it with surface samples or from the photic zone. The concentration of chlorophyll a, as a source of native organic matter, and the TRH, as a determinant of the non-native organic matter, are the variables that influence more strongly in the relation between DOC and CDOM for the season and field of research, relation that is diminished with such an increase of chlorophyll a concentration and the TRH.

These three parameters are related with the optical properties inherent to water: optical properties of water (transparency), phytoplankton (chlorophyll a), the CDOM and the tripton. Thus, are parameters that affect the reflective spectrum of water, and can be determined through remote sensors which can provide us with greater information constantly with a lesser sampling effort in the field. This way, to increase the temporal and spatial resolution of the studied variables (depth of Secchi's disk, concentration of chlorophyll a and CDOM) through satellite sensors to be able to calculate the state of the quality of every water mass of the CHE, in just a few days, would help to supplement on-site sampling programmes without the need for high economic expenses. And as the results show, the algorithms obtained are adequate for increasing the spatial resolution of the studied parameters with the use of satellite sensors for the period and field of research. Besides, the spacial variability of the variables observed in thematic maps has proven the asymmetry characteristic of reservoirs between the dam and the tail end. Therefore, the determination of water quality limited to a sample near the dam gives us information about the water to be extracted from the reservoir, important for the hydrological management, but not for the ecological state along it.

To sum up, taking into account the purpose and demands of the monitoring analyses of very modified water masses, the periodical sampling protocol would be modified firstly in the determination of the depth of the photic zone, where Secchi's disk would continue to be used but using the new multipliers by reservoir type. Secondly, the extraction of chlorophyll a concentration would be carried out with field fluorimeters, recommending a driven sensor with depth sensor, and using for the calibration isolated samples of zones where the profile is constant. Obtaining thus, besides the concentration of the photic zone, the situation of the maximum concentration inside the vertical profile, an essential element to carry out an adequate hydrological management of reservoirs, key to keep an adequate ecological state of the water masses. And to use remote sensing to increase the spatial and temporal resolution of the information.

Together with these methodological changes, we think that the monitoring of organic matter should be added with the execution of vertical profiles and the production of thematic maps, since the monitoring of CDOM could help us to prevent and reduce the presence of organic matter in reservoirs, which could have an affect on the cost-saving in the purification of water supplies and in the reduction of greenhouse gas emissions to the atmosphere.

In essence, the following thesis intends to contribute to the study and the improvement of the methodology used in the analysis of the quality of such an importante resource as water. Using the most advanced technologies whether to improve other easier and inexpensive methods as to introduce new ones that facilitate and improve the monitoring protocols with the purpose of using the minimum number of samples needed and minimum processing, and to obtain as many information as possible to determine the ecological state of the water mass as well as taking decisions about the hydrological management.

# 1. INTRODUCCIÓ GENERAL

---

L'aigua dolça superficial és el recurs natural més important per a la població humana i el medi ambient, malgrat tot la pressió és cada vegada més intensa sobre aquest recurs. En conseqüència, millorar i protegir la qualitat de l'aigua, tant per a les necessitats humanes com per al sosteniment dels ecosistemes aquàtics, s'ha convertit en un repte mundial prioritari als segles XX i XXI (Stanley *et al.*, 2012).

Durant la segona meitat del segle XX l'augment de la població i dels sistemes de producció van provocar una creixent demanda d'aigua dolça, la qual cosa va ocasionar la construcció, a un ritme accelerat, d'embassaments per a la producció d'energia, com a reserves d'aigua potable o per a altres fins. Açò es va notar especialment a Espanya (on s'afegia el problema de la sequera en alguns indrets), cosa que l'ha dut a ser el país del món amb més embassaments per milió d'habitants (unes 1.300 preses, a raó de 30 preses per milió d'habitants) i, malgrat això, té problemes d'abastiment degut al dèficit hídric en determinades conques (Madurga, 2004).

En l'actualitat la qualitat de les aigües superficials i subterrànies té un protagonisme creixent, ja que l'aigua, element essencial per a la vida, amb l'augment de la població, la contaminació i les conseqüències del canvi global està convertint-se en un bé escàs. I, a més, segons les prediccions dels models climàtics, al segle XXI es preveu una disminució general dels cabals al sud d'Europa i un augment dels períodes de sequera (Arnell, 1999; Lehner *et al.*, 2006). Aquesta reducció de cabal, ja siga a causa d'un augment del consum, d'un canvi en els usos del sòl o pel canvi climàtic, té com a conseqüència una



disminució de la qualitat de l'aigua dels rius i, per tant, dels embassaments, però també pot suposar un risc per a la provisió d'aigua potable (Prats *et al.*, 2014).

Tradicionalment, la gestió d'aquests embassaments (d'on s'extrau en gran mesura l'aigua per a consum humà) s'ha centrat en la satisfacció dels usos consumptius, que representen el 70% de la demanda d'aigua segons Iversen *et al.* (2000), i els no consumptius, i no s'ha prestat l'atenció necessària als processos que influeixen en el seu estat ecològic i químic i a la influència sobre la qualitat aigües avall (Prats *et al.*, 2014).

En aquest sentit, la Directiva Marc de l'Aigua (DMA) de la Unió Europea (UE), aprovada a les primeries del segle XXI, ha establert un marc per a la protecció de totes les aigües europees (incloent aigües superficials continentals, aigües de transició, aigües costaneres i aigües subterrànies), amb l'objectiu ambiental d'assolir, per a l'any 2015, el bon estat ecològic de les masses d'aigua naturals i el bon potencial ecològic (PE) de les masses d'aigua molt modificades i artificials (EC, 2000). Objectiu no assolit totalment en vista dels resultats de seguiment duts a terme per la Confederació Hidrogràfica de l'Ebre (CHE), i en conseqüència el nou Pla Hidrològic 2015-2021 ha fixat com a objectiu un nou horitzó per aconseguir-ho a l'any 2027.

La nova directiva obliga als estats membres a vetllar per l'establiment de programes de seguiment de l'estat de les aigües a fi d'obtenir una visió general coherent i completa d'aquestes a cada demarcació hidrogràfica i, en el cas de les aigües superficials, també obliga al seguiment de l'estat ecològic i químic i del PE, incloent el seguiment del volum i el nivell de flux en la mesura en què sigui pertinent (EC, 2000). Aquests programes de seguiment són cada vegada més difícils d'acomplir com a conseqüència de la reducció dels pressupostos (a qualsevol nivell administratiu) en tot allò relacionat amb el medi ambient. Aquesta realitat fa necessari l'establiment de procediments de control de la qualitat de l'aigua més econòmics, però igualment vàlids. Per

aquest motiu, és un important repte traslladar avanços teòrics a marcs metodològics d'avaluació operatius, com es pretén fer al present estudi.

Però, com diu la pròpia DMA, hi ha condicions i necessitats diverses dins de l'àmbit de la UE que requereixen solucions específiques. Aquesta diversitat s'ha de tenir en compte en la planificació i l'execució de les mesures destinades a garantir la protecció i l'ús sostenible de l'aigua en el marc de la conca hidrogràfica, en el nostre cas la Confederació Hidrogràfica de l'Ebre (CHE). Per tant, les decisions s'han de prendre al nivell més pròxim possible dels llocs on l'aigua és usada o es troba degradada i els programes de mesures s'han d'ajustar a les condicions regionals i locals. Ja que, per exemple, en un futur a l'Europa meridional àrida la qualitat de l'aigua i l'estat ecològic en lloc de millorar, com a conseqüència de la reducció de la càrrega de nutrients per la disminució de les precipitacions, podrien empitjorar a causa de l'augment de les concentracions de nitrogen i fòsfor per l'evaporació. Per tant, la càrrega de nutrients crítica per a un canvi d'estat ecològic de moderat a bo segons la DMA disminuirà (Jeppesen *et al.*, 2011).

Per tant, és essencial millorar les tècniques de mostreig i seguiment per al control de la qualitat de les aigües a les nostres regions, intentant ser el més eficients i eficaços possible en l'anàlisi. Més encara, en un futur on les prediccions de canvi climàtic per a la península Ibèrica descriuen unes condicions d'alternança de llargs períodes de sequera amb d'altres de pluges torrencials de molta intensitat, on els embassaments passaran a tenir un paper molt més destacat en la regulació dels recursos hídrics que fins ara (Marcé *et al.*, 2009).

En la determinació de la qualitat de l'aigua es poden utilitzar diferents paràmetres, però l'Ordre ARM/2656/2008, per la qual s'aprova la Instrucció de Planificació Hidrològica (IPH) que transposa la DMA a la legislació espanyola, s'estableix el PE per a les masses molt modificades assimilables a llacs, es a dir,

els embassaments, mitjançant el càlcul d'un indicador biològic, d'un fisicoquímic i d'un hidromorfològic. L'indicador fisicoquímic es calcula a partir de la transparència de l'aigua (mesurada com a profunditat del disc de Secchi), la concentració d'oxigen a l'hipolímnion i la concentració de fòsfor total. I l'indicador biològic es calcula exclusivament observant el fitoplàncton, utilitzant els següents paràmetres: concentració de clorofil·la *a*, biovolum algal, índex de grups algals (IGA) i percentatge de cianobacteris. D'aquests paràmetres, el present estudi pretén aprofundir en els mètodes i en l'eficàcia de la determinació de la transparència i la concentració de clorofil·la *a*.

L'atenuació de la llum en els ecosistemes aquàtics té importants implicacions ecològiques i aplicacions en la qualitat de l'aigua (Esteves, 1998; Effler *et al.*, 2005). És per això que la transparència de l'aigua, com a forma de determinar la penetració de la llum, ha estat reconeguda com una variable rellevant a mesurar en programes de monitoratge de la qualitat de l'aigua, així doncs hauria de ser utilitzada per a detectar l'impacte antropogènic a causa del dragat, l'erosió i l'eutrofització (Iannuzi *et al.*, 1996; Ruffink, 1998; Wang *et al.*, 1999; Montes-Hugo *et al.*, 2003). La principal implicació ecològica és que la transparència influeix directament els indicadors biològics, sobretot els productors primaris, i la DMA considera els elements de qualitat biològics determinants per avaluar l'estat ecològic en que es troben les masses d'aigua, la qual cosa la converteix en una directiva pionera en quant a la protecció de les aigües al considerar paràmetres biològics. Per aquesta raó la DMA, al seu annex V, estableix la transparència com un dels indicadors físics de qualitat per a l'avaluació de l'estat ecològic dels embassaments. A més, la transparència té una rellevància major, ja que la profunditat del disc de Secchi s'utilitza per a calcular la profunditat de la zona fòtica, punt on arriba només l'1 % de la llum incident, i la mostra integrada de la zona fòtica s'utilitza per a determinar la qualitat de les masses d'aigua (Vicente *et al.*, 2005), perquè és la zona on per les

condicions de lluminositat es produeix en general la major part de la producció primària, és a dir, la major biomassa del fitoplàncton.

L'altre paràmetre clau és la concentració de clorofil·la *a*, tot i pertànyer clarament als atributs abundància/mida de la població o densitat i ser d'aplicació controvertida per la seua gran variabilitat. L'augment de la concentració de clorofil·la *a* i la biomassa de fitoplàncton són signes simptomàtics d'alteració dels cicles dels nutrients i l'estructura de la xarxa tròfica relacionats amb l'eutrofització i, com a tal, s'inclouen en les definicions normatives de les classes d'estat ecològic en totes les categories d'aigües superficials (Nõges *et al.*, 2009). Com s'ha comentat, la DMA també requereix de l'avaluació de l'estat de les masses d'aigua en funció dels elements de qualitat biològica (EC, 2000), i per a aquesta finalitat utilitza la concentració de clorofil·la *a* com a paràmetre per a l'avaluació del fitoplàncton; variable que indica la qualitat biològica de l'aigua proporcionant informació sobre l'estat dels ecosistemes aquàtics. És per això que la clorofil·la *a* és un dels principals indicadors biològics en la implementació de la DMA (Carvalho *et al.*, 2009; Carstensen & Henriksen, 2009; Wolfram *et al.*, 2009).

Tot i la importància d'aquestes variables utilitzades en aplicació de la legislació, un altre paràmetre molt poc utilitzat per a la determinació de la qualitat de l'aigua, però que té un paper integral en la determinació del metabolisme dels ecosistemes (*e. g.*, Rochelle-Newall *et al.*, 2007; Sinsabaugh & Findlay, 2003), és el carboni orgànic dissolt (DOC), que constitueix la major reserva de carboni orgànic en els ecosistemes aquàtics i representa la principal font d'energia per als bacteris heteròtrofs (Del Giorgio & Davis, 2003). A més a més, canvis en la qualitat i quantitat del DOC poden conduir, a través d'una alteració de l'equilibri entre les reserves i la pèrdua de carboni, a canvis en l'estat tròfic (ET) de la massa d'aigua, vist que en el seu procés d'oxidació els alts nivells de matèria orgànica reactiva causen l'esgotament de l'oxigen en el

cos d'aigua provocant un impacte en la vida aquàtica (Hudson *et al.*, 2007). Actualment, diversos treballs d'investigació demostren l'aplicació de la fluorescència *in situ* com a mètode de detecció de la concentració del DOC a través del seu component òpticament actiu. No obstant això, el mètode ha de ser validat en un ampli rang d'ecosistemes (Rochelle-Newall *et al.*, 2014), la qual cosa es tractarà de fer al nostre àmbit d'estudi.

Principalment aquests estudis de qualitat de l'aigua es duen a terme mitjançant mesuraments *in situ* i de vigilància, ja que proporcionen informació detallada i rellevant per a la comprensió de les característiques dels ecosistemes, formant la base dels registres de seguiment a llarg termini necessària per avaluar la situació i identificar tendències. Malauradament, els mètodes *in situ* es limiten a representacions basades en punts de sistemes complexos i dinàmics. A més, els mesuraments *in situ* en sistemes d'aigua dolça també estan limitats per la logística, com ara l'accés, el cost i el temps. Per tant, la teledetecció via satèl·lit és una eina que pot servir per a complementar el mostreig *in situ* d'ecosistemes d'aigua dolça (Hestir *et al.*, 2015).

Per la seua part, la teledetecció ofereix avantatges substancials respecte als mètodes de monitoratge en camp (convencionals i nous), principalment perquè permet una cobertura total dels ecosistemes i per la coherència temporal de les dades. Per tant, podria ser una ferramenta essencial per al futur seguiment de les masses d'aigua, tant com a mètode d'anàlisi com d'alerta, que ens ajudaria a obtenir dades amb una resolució temporal i espacial major, i poder tenir un millor coneixement de la qualitat de l'aigua. Aquest mètode s'abordarà conjuntament amb l'estudi dels tres paràmetres comentats anteriorment (transparència, concentració de clorofil·la *a* i matèria orgànica dissolta) i que seran descrits en la present tesi.

L'ús d'imatges de satèl·lit és especialment útil en sistemes aquàtics amb una gran heterogeneïtat espacial, com són els embassaments. Atès que les

característiques associades als embassaments van lligades a la seua finalitat de regular les aigües i per tant, els canvis de nivell han de ser grans per a absorbir la variabilitat de les entrades (les quals provoquen variacions en els moviments horitzontals de l'aigua i en la seua taxa de renovació), donant lloc a una marcada asimetria entre la presa i la cua característica dels embassaments (Margalef, 1983).

Aquesta característica heterogeneïtat espacial dels embassaments demostra que un punt pròxim a la presa no ens aporta la informació necessària per a determinar l'estat ecològic de tota la massa d'aigua, i ens obliga a un mostreig més ampli al llarg de la massa d'aigua, la qual cosa resultaria molt més costosa i en ocasions inviable amb les formes de mostreig convencional. Però podria ser un treball viable si, addicionalment als mètodes actuals, s'utilitzaren sensors satel·litaris als programes de seguiment anual de la qualitat de l'aigua.

## **OBJECTIUS**

La hipòtesi de treball de la present tesi és que es pot millorar i facilitar la determinació de la qualitat de l'aigua dels embassaments de la CHE, en compliment de les lleis que transposen la DMA a la legislació espanyola, adequant les metodologies a les condicions regionals de la CHE. Per a l'estudi es van utilitzar dades del seguiment anual dels embassaments de la CHE des de l'any 2010 fins l'any 2015.

Els objectius específics per portar a terme el nostre propòsit van ser els següents:

- Augmentar la fiabilitat en la determinació de la profunditat de la zona fòtica.
- Comparar diversos mètodes d'obtenció de la concentració de la clorofil·la *a*, i constatar si l'aplicació d'un o altre mètode per al

càlcul de la concentració de la clorofil·la  $a$  influeix en el càlcul dels índexs de qualitat biològica.

- Determinar quin mètode de càlcul de la concentració de la clorofil·la  $a$  és més eficaç i eficient en termes econòmics i laborals per dur a terme treballs de control de qualitat en embassaments.
- Buscar una relació entre les concentracions de DOC i de matèria orgànica dissolta cromofòrica (CDOM) per a una regió (conca hidrogràfica del riu Ebre), i una estació (període estival) determinades.
- Augmentar la resolució espacial i temporal de les variables estudiades (profunditat del disc de Secchi, concentració de clorofil·la  $a$  i CDOM) mitjançant sensors satel·litaris per a poder calcular l'estat de la qualitat de totes les masses d'aigua de la CHE, en només uns dies, complementant així els programes de mostreig *in situ*.

## **ESTRUCTURA DE LA TESI**

**1. Introducció general:** És el present capítol, on s'exposa la importància de l'aigua dolça i la de mantenir-la en un bon estat ecològic a través del control i seguiment dels paràmetres més rellevants.

**2. Material i metodologia analítica general:** Ubicació de la conca i dels embassaments estudiats, així com les principals característiques geològiques, topogràfiques i climàtiques de la conca. Descripció del període de mostreig, protocol de camp, material utilitzat i metodologia analítica utilitzada en més d'un capítol. La utilitzada en només un capítol es detalla al mateix capítol.

**3. Estimació acurada de la profunditat de la zona fòtica i ús d'equacions empíriques:** Es presenten els resultats referents a la caracterització dels factors òptics relacionats amb la característica òptica que determina la presa de la mostra integrada.

**4. Influència del mètode de quantificació de la clorofil·la  $a$  en els índexs de qualitat:** Resultats dels tres mètodes disponibles per a la determinació de la concentració de clorofil·la  $a$  i dels índexs aplicats amb aquestes dades.

**5. Fluorescència del CDOM com a aproximació a la concentració de DOC en embassaments i variables que hi influeixen:** Resultats dels dos mètodes emprats per a l'obtenció del CDOM i la relació entre aquests i les dades de concentració de DOC en funció dels paràmetres que condicionen les concentracions de la matèria orgànica dissolta, i de l'ET.

**6. Ús de la teledetecció en l'anàlisi i seguiment de la qualitat de l'aigua:** Es presenten els algorismes obtinguts a partir de la relació entre les dades de camp i els valors de reflectància mesurats per un sensor satel·litari. Es mostren imatges processades on s'observa la variabilitat espacial i temporal dels paràmetres estudiats.

**7. Discussió general:** Com a síntesi de tots els resultats obtinguts, es discuteixen conjuntament per a relacionar-los i buscar un marc metodològic per a aplicar els resultats en la determinació de la qualitat de l'aigua.

**Conclusions:** Considerant tot el treball realitzat, es presenten com a resum els resultats als que s'ha arribat amb la present tesi.

**Bibliografia:** Llista completa de les fonts escrites que han servit per a elaborar aquest treball, utilitzant el format d'estil APA (Associació Americana de Psicologia).



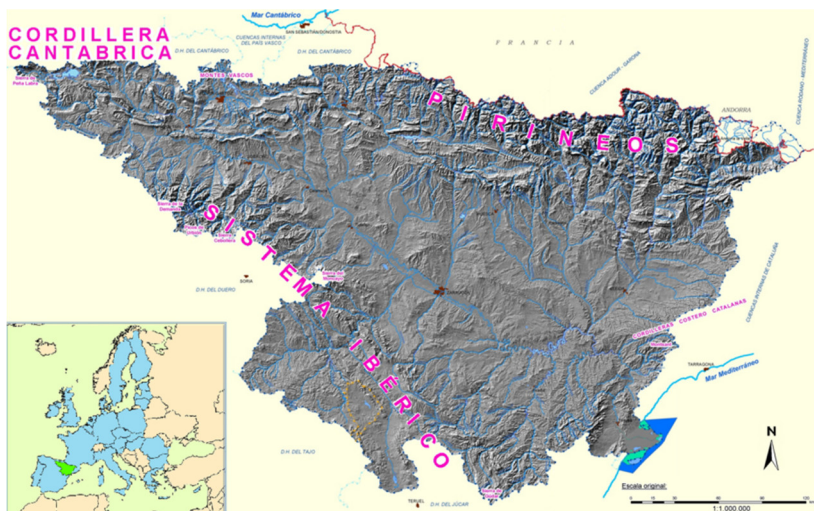
**Annexos:** Informació sobre el conjunt de dades utilitzades per als diferents estudis realitzats.

## 2. MATERIAL I METODOLOGIA ANALÍTICA GENERAL

---

### ZONA D'ESTUDI

Els embassaments estudiats pertanyen a la conca hidrogràfica del riu Ebre (Fig. 2.1), situada al quadrant nord-est de la península Ibèrica. La seua forma és la d'un triangle isòsceles amb la base a l'est, a la zona de la desembocadura del riu, i el vèrtex a l'oest, al naixement, mostrant una planimetria contrària a la que presenten la majoria de les conques fluvials. Així, el riu Ebre transcorre en direcció nord-oest sud-est per la depressió formada entre la serralada Ibèrica al sud, els Pirineus al nord i la cordillera Cantàbrica al nord-oest. La superfície de la conca drenant és de 85.569 km<sup>2</sup>, amb una població de 3.226.921 d'habitants l'any 2013, i un total de 135 embassaments construïts al llarg del riu i dels seus afluents (CHE, 2014a).



**Figura 2.1.** Situació de la conca del riu Ebre en la península Ibèrica. Font: [www.chebro.es](http://www.chebro.es)

Donades les dimensions de l'àrea d'estudi, trobem una gran heterogeneïtat en la seva geologia, topografia i climatologia, elements que es comentaran a continuació ja que influeixen molt en la dinàmica dels embassaments. Tant és així, que la classificació de masses d'aigua molt modificades inclosa en l'Ordre ARM/2656/2008, per la qual s'aprova la Instrucció de Planificació Hidrològica (IPH), i proposada inicialment pel *Centro de Estudios y Experimentación de obras públicas* (CEDEX) d'acord al que exigeix l'article 5 i Annex II de la DMA, utilitza una classificació basada en la geologia, la temperatura mitja anual, l'altitud, l'índex d'humitat, el règim de mescla dels embassaments i l'àrea de la conca de desguàs.

### **Geologia**

La conca de l'Ebre és una conca d'avantpaís en ambient continental endorreic i reomplida amb les molasses que van desmantellant les cadenes perifèriques; per tant, és molt rica en material margoevaporític, que condiciona una elevada salinitat natural en el medi i, en particular, en les aigües de la part central de la vall de l'Ebre. La conca endorreica es va obrir al Mediterrani a finals del Miocè, fa uns 15 milions d'anys, construint un dels deltes europeus més grans, amb una extensió emergida de més de 300 km<sup>2</sup>.

La depressió central es caracteritza pel predomini de materials miocens que cobreixen la major part de la cubeta central, estant en alguns casos representats materials eocens i oligocens (Fig. 2.2). Mentre que a les serralades limítrofes hi ha tota classe de terrenys, amb predomini de materials triàsics i paleozoics als Pirineus i als contraforts de la serralada Ibèrica. També hi ha representacions del Juràssic i Cretàcic a les formacions muntanyoses de l'interior de la conca i a les muntanyes cantàbriques. Els dipòsits quaternaris no són molt abundants; estan representats fonamentalment pels al·luvials dels rius i els piemonts.

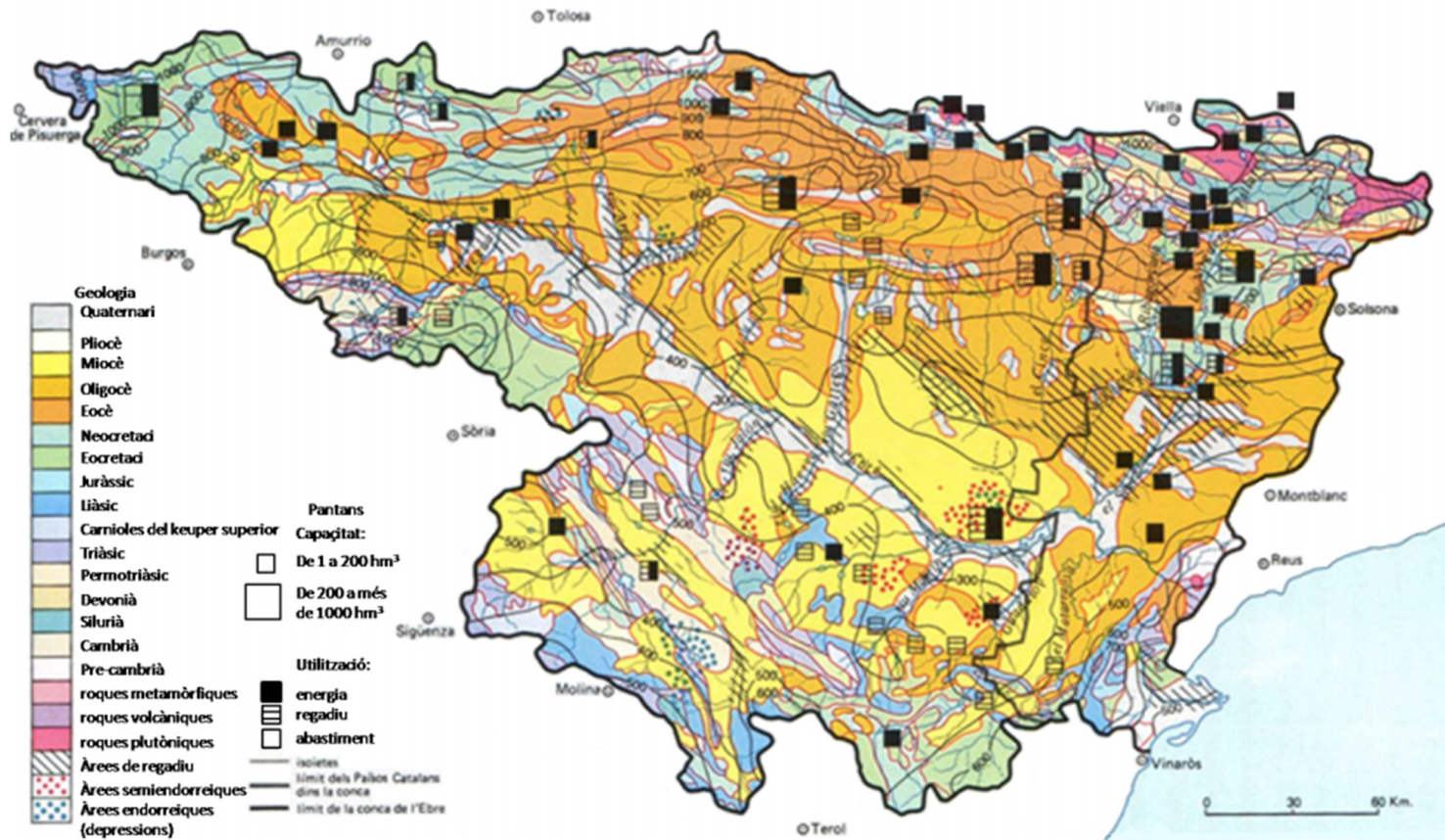


Figura 2.2. Mapa geològic i d'embassaments segons el tipus d'utilització. Font: fototeca.cat

## **Topografia**

Els límits de la conca vénen definits per les serralades Càntabre-Pirinenca (nord), Ibèrica (sud) i Costanera catalana (est). Paral·lelament a aquestes serres principals i formant part d'elles, cap a l'interior de la conca apareixen altres elevacions que són: les serres del Prepirineu al nord (Leyre, La Peña, Loarre, Cebollera, Guara i Montsec) i, al sud de l'Ebre, les serres del Moncayo, La Virgen, Vicort, Cucalón i Sant Just, que formen l'anomenada "branca aragonesa" de la serralada Ibèrica. Cal destacar que la zona nord és molt més elevada (amb pics per damunt dels 3.000 m) que la zona sud, amb el Moncayo de 2.313 m com a pic més elevat (Fig. 2.3). És aquest relleu tan marcat el que condiciona la distribució de la població a l'interior de la conca, que es concentra majoritàriament a les zones baixes.

El contrast topogràfic entre el fons de la conca i els marges muntanyencs es degut, d'una banda, a la persistència de les pulsacions tectòniques en els fronts d'ambdues serralades, mantenint un desnivell d'origen estructural i, d'altra banda, al buidatge erosiu provocat per la xarxa hidrogràfica de l'Ebre aprofitant l'existència de litologies predominantment làbils.

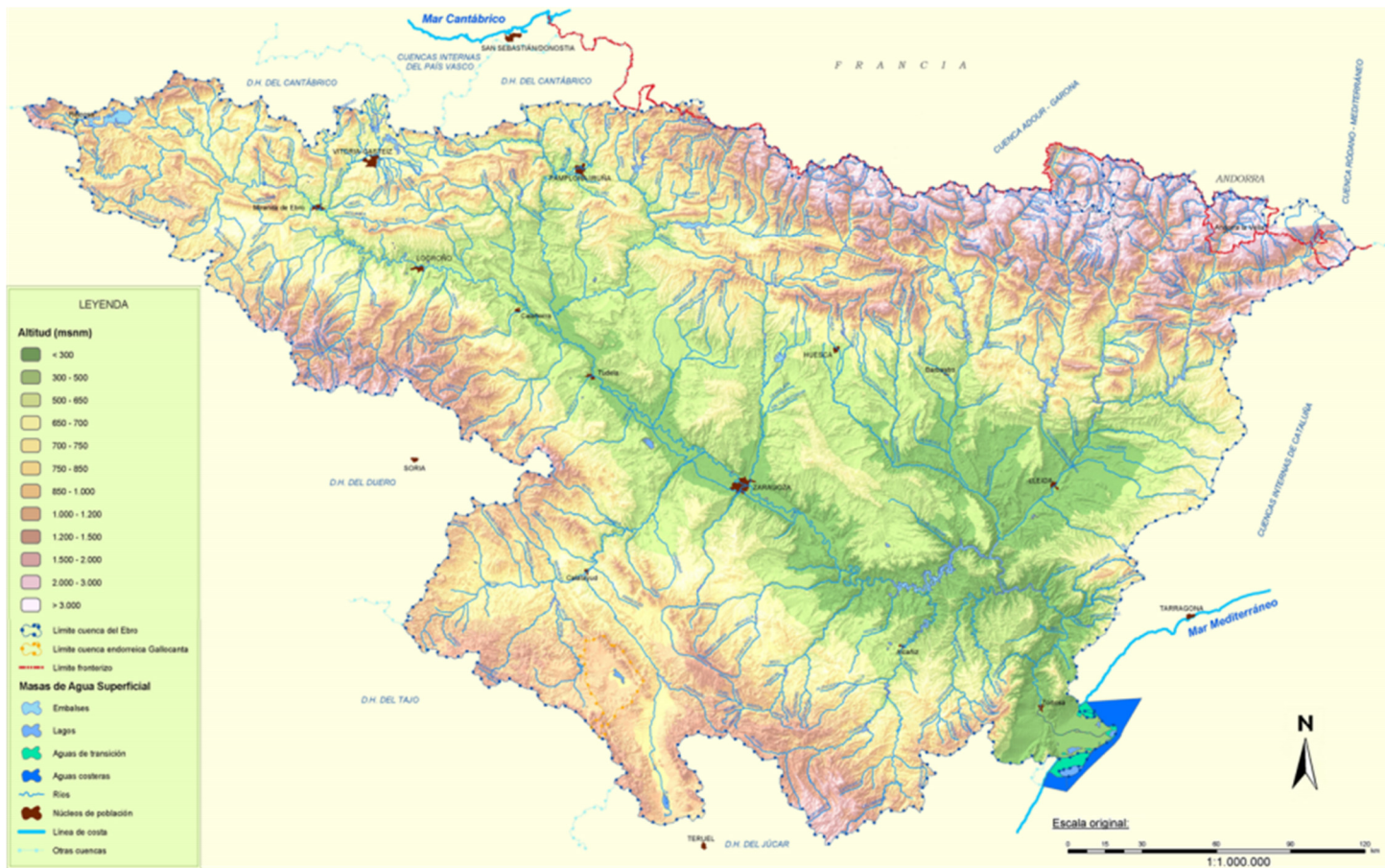


Figura 2.3. Mapa altimètric (m). Font: www.chebro.es

## Climatologia

El clima en la conca de l'Ebre presenta una gran heterogeneïtat per la seua gran extensió i el relleu tant desigual (Fig. 2.8). Majoritàriament la zona d'estudi rep influències de clima continental i mediterrani, però a la zona més occidental predomina el clima oceànic, mentre que als Pirineus i el Moncayo està present el clima d'alta muntanya. D'aquesta manera podríem diferenciar quatre zones a l'interior de la conca de l'Ebre, que es descriuran a continuació fent ús de climogrames de Gaussen, d'elaboració pròpia a partir de dades de l'Institut Aragonés d'estadística des de l'any 2000, i que són classificats segons la classificació climàtica de Köppen-Geiger.

### Zona de clima continental (D):

ocupa la depressió central. És un clima semiàrid, amb màxims sufocants a l'estiu i freds intensos a l'hivern, i precipitacions estacionals. Representa el 80 % de la superfície de la conca, i per tant, influeix decisivament en la climatologia d'aquesta.

ESTACIÓ EMBASSAMENT DE CALANDA

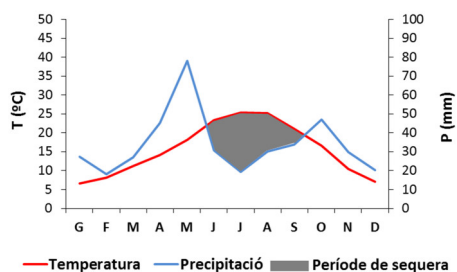


Figura 2.4. Climograma de clima continental.

### Zona de clima mediterrani (Csa):

amb temperatures suaus i escasses precipitacions, però torrencials, especialment a la tardor. Es localitza a la serralada Costanera catalana i la part més oriental de la serralada Ibèrica.

ESTACIÓ EMBASSAMENT DE PENA

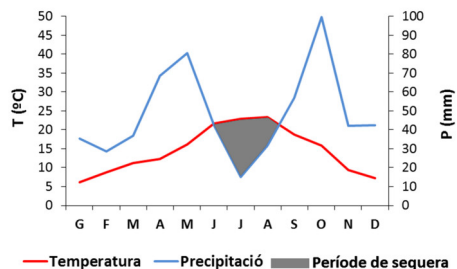


Figura 2.5. Climograma de clima mediterrani.

**Zona de clima oceànic (Cfb):** amb precipitacions abundants i uniformes al llarg de l'any, i temperatures suaus. Es troba localitzat al Pirineu, entre la zona d'alta muntanya i l'inici de la depressió i a la part nord-occidental de la conca.

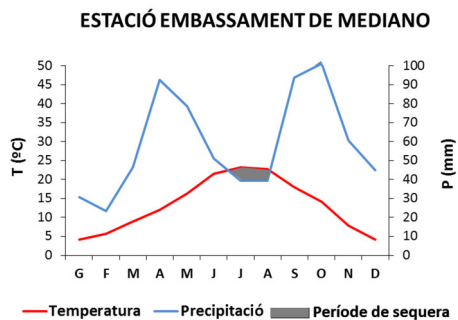


Figura 2.6. Climograma de clima oceànic.

**Zona d'alta muntanya (F):** precipitacions abundants, gran part en forma nival, i temperatures baixes a l'hivern i suaus a l'estiu. Es considera a partir dels 1.500 m, per tant només es pot trobar a alguns embassaments del Pirineu i a la part més occidental de la serralada Ibèrica

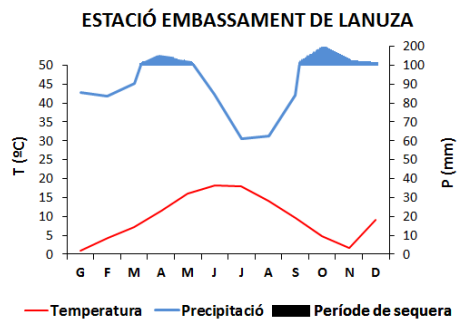


Figura 2.7. Climograma de clima d'alta muntanya.

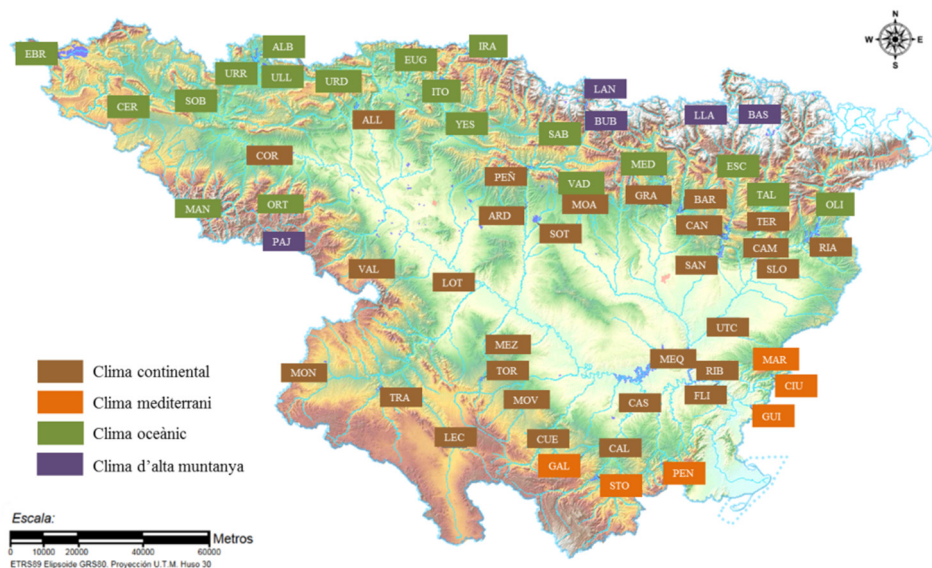
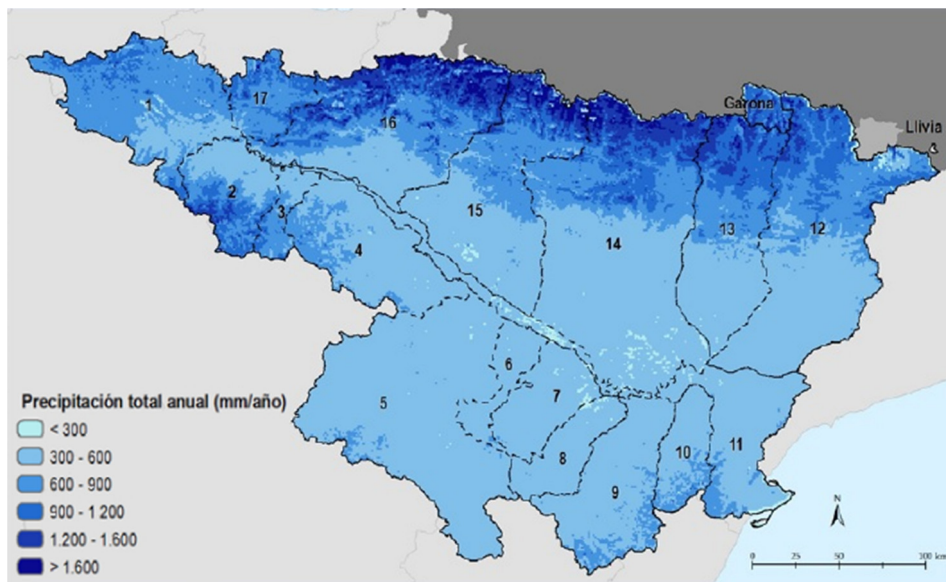


Figura 2.8. Mapa climàtic dels embassaments estudiats.



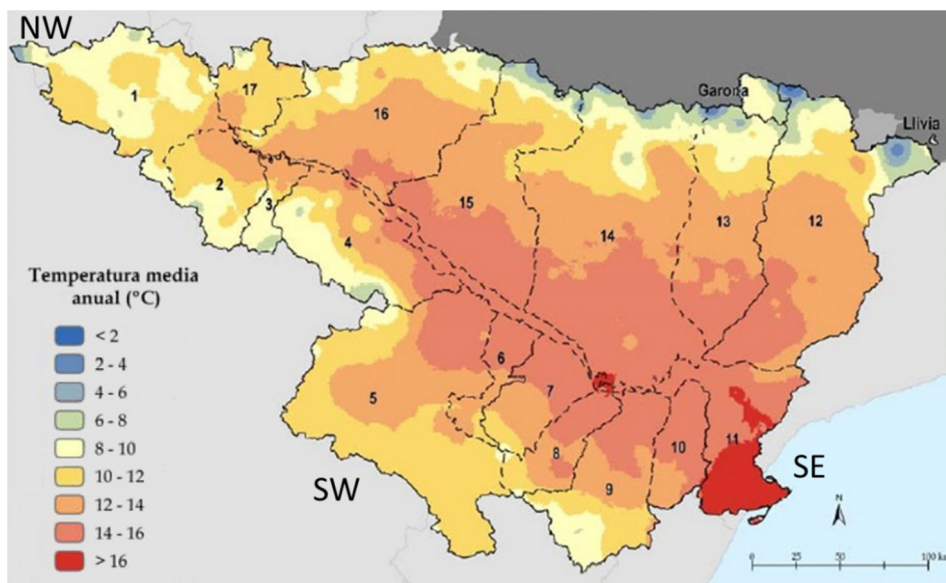
Les precipitacions mitjanes anuals de tota la conca són de 600 mm, oscil·lant entre valors màxims de 817 mm en els anys més humits i mínims de 452 mm en els anys més secs. Al llarg de la conca, les precipitacions varien entre els 250 mm a la zona central de la depressió i els 2.200 mm a zones d'alta muntanya del Pirineu, amb clares tendències de nord a sud i d'oest a est (Fig. 2.9). Per a les estacions meteorològiques amb les que s'han elaborat els climogrames, les mitjanes anuals van des dels 407 mm registrats a Calanda (Clima continental) fins als 1.202 mm de Lanuza (Clima d'alta muntanya), entre aquests valors es situen els registres de l'estació de Pena, amb 580 mm (Clima mediterrani) i la de Mediano, que registra 702 mm anuals (Clima oceànic).

Volem destacar la notable asimetria hídrica entre els afluents de la marge esquerra o pirinenca, més cabalosos, i els de la marge dreta o ibèrica, de pobres aportacions, encara que generalment torrencials.



**Figura 2.9.** Mapa de la distribució de la precipitació total anual (mm/any).  
Font: [www.chebro.es](http://www.chebro.es)

Les temperatures mitjanes mínimes anuals varien entre 0 i 12 °C i les temperatures mitjanes màximes anuals ho fan entre 7 i 25 °C. La zona dels Pirineus registra les menors temperatures mitjanes anuals, mentre que l'interior àrid registra les majors mitjanes anuals (Fig. 2.10). Les temperatures mitjanes anuals a les estacions meteorològiques amb les que s'han elaborat els climogrames van des dels 9,03 °C registrats a Lanuza (Clima d'alta muntanya) fins als 15,65 °C de Calanda (Clima continental). Un grau menys que l'estació de Calanda registra l'estació de Pena, amb una mitjana de 14,5 °C (Clima mediterrani), i encara un grau menys registra la de Mediano, amb una mitjana anual de 13,21 °C (Clima oceànic).



**Figura 2.10.** Mapa de les temperatures mitjanes anuals (°C). Font: [www.chebro.es](http://www.chebro.es)

Per tant, podem dir que a la conca de l'Ebre hi ha un marcat contrast entre el nord-oest, més humit i fred, i el centre sud-est, més càlid i sec, seguint els patrons de la distribució de pluges i de temperatures.

El vent és un altre element a destacar, sobretot al corredor central, on predomina el mestral (anomenat *cierzo*), un vent fred i sec amb direcció nord-oest sud-est seguint la depressió de l'Ebre i que apareix quan al Mediterrani occidental es forma una borrasca i a l'Atlàntic oriental hi han altes pressions.

### **Altres aspectes d'interès**

Respecte a la distribució dels 3.226.921 d'habitants que tenia la conca en 2013 (CHE, 2014a), el 50 % es troba en tan sols nou nuclis de població, entre els quals destaca Saragossa amb la quarta part de la població. Fora d'aquests àmbits urbans, la població és escassa, de manera que gairebé el 40 % del territori es troba en el que es considera el llindar de la despoblació, per sota de 5 habitants km<sup>-2</sup>, distribució relacionada directament amb la topografia de la conca, ja que aquests nou nuclis de població es situen a les zones de poca altitud i pròximes al riu principal, deixant les zones de muntanya més despoblades.

Dels 85.569 km<sup>2</sup> de superfície total de la conca, els principals usos es dediquen a diferents activitats agrícoles que ocupen més de 37.700 km<sup>2</sup>, un 44,2 % del territori de la demarcació hidrogràfica. D'aquesta superfície, un 74,6 % correspon a cultius de secà i un 25,4 % a cultius de regadiu, unes 957.500 ha que representen el 25,88 % del regadiu de tot l'estat espanyol, tot i que la conca només representa el 17 % de tota la superfície estatal i que a nivell nacional el regadiu ocupa el 7 % de tota la superfície, dades extretes de la memòria anual de la CHE de 2014.

L'ocupació agrícola de la conca es produeix majoritàriament a les zones més baixes i amb un relleu suau, condicionant la presència de boscos i matollars a les zones de muntanya (Fig. 2.11).

La formació vegetal més predominant a la conca és el bosc de coníferes, que gràcies a l'activitat repobladora i a la seua pròpia regeneració natural ha ocupat àrees que corresponien a frondoses i inclús a matolls, arribant a ocupar

tres quartes parts de les zones boscoses, amb una forta presència als Pirineus i a la part oriental de la serralada Ibèria. Mentre que a la part més occidental d'aquestes dos serralades es situen principalment els boscos de frondoses, amb presència també a moltes zones orientades al nord, i per tant d'ombria. Després del bosc de coníferes, la formació més abundant és la de matolls d'escleròfil·les, concentrada majoritàriament a la serralada Ibèrica.

Per a adonar-se de la heterogeneïtat d'ambients, cal assenyalar que de la classificació de masses d'aigua molt modificades inclosa en la IPH, a la conca de l'Ebre estan presents 7 tipologies diferents d'un total de 13 que estableix la classificació (Taula 2.1).

*Taula 2.1. Valors de les variables que defineixen la tipologia de masses d'aigua artificials i molt modificades assimilables a llacs o lèntiques. Font: ARM/2656/2008*

RÈGIM DE MESCLA	GEOLOGIA	ÍNDEX D'HUMITAT (IH)	ÀREA DE CONCA	Tª MITJA ANUAL / ALTITUT	TIPUS
MONOMÍCTICS	SILÍCEA (alcalinitat < 1 meq L <sup>-1</sup> )	Zona Humida (IH > 0,74)	<b>Capçalera i trams alts</b> (àrea conca < 1000 km <sup>2</sup> )	Tª Mitja anual <15 °C	<b>1</b>
		Zona Humida (IH > 0,74)	<b>Capçalera i trams alts</b> (àrea conca < 1000 km <sup>2</sup> )	Tª Mitja anual <15 °C	<b>7</b>
			<b>Xarxa principal</b> (àrea conca > 1000 km <sup>2</sup> )		<b>9</b>
	CALCÀREA (alcalinitat > 1 meq L <sup>-1</sup> )	Zona No Humida (IH < 0,74)	<b>Capçalera i trams alts</b> (àrea conca < 1000 km <sup>2</sup> )		<b>10</b>
			<b>Xarxa principal</b> (àrea conca > 1000 i < 25000 km <sup>2</sup> )		<b>11</b>
			<b>Trams baixos dels eixos principals</b> (àrea conca > 25000 km <sup>2</sup> )		<b>12</b>
DIMÍCTICS		IH > 2		>1400 m en Pirineus	<b>13</b>

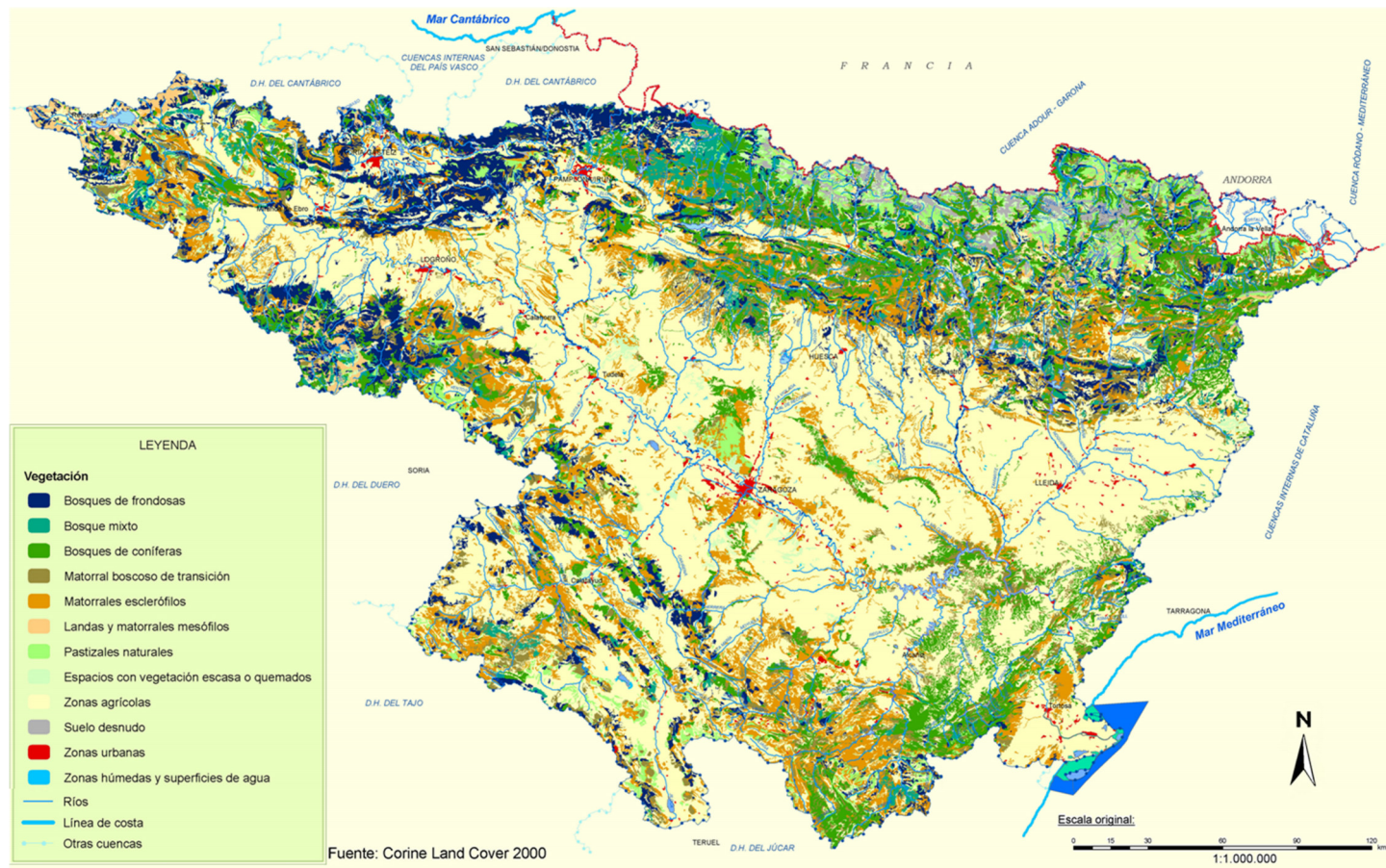
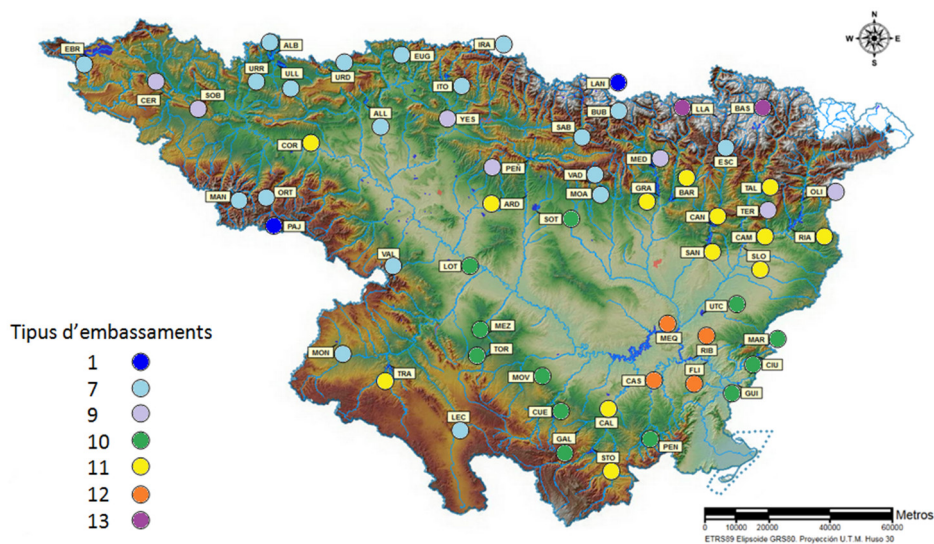


Figura 2.11. Mapa de vegetació. Font: www.chebro.es

De tots els embassaments que es troben a l'interior de la conca drenant del riu Ebre (135), es van utilitzar mostres pertanyents a 59 embassaments, distribuïts al llarg i ample de la conca i de totes les tipologies presents (Fig. 2.12).



**Figura 2.12.** Tipologia dels embassaments estudiats.

## PROCÉS DE MOSTREIG

Els treballs d'aquesta tesi s'emmarquen dins dels estudis de seguiment de les masses d'aigua molt modificades de la CHE, duts a terme amb l'objectiu de determinar la qualitat ecològica.

Els mostreigs es van dur a terme anualment des de l'any 2010 fins a l'any 2015 al llarg del període estival, quan es produeix la màxima estabilitat de l'estratificació de la massa d'aigua, període més desfavorable degut a que durant els mesos d'estiu als embassaments en estat acceptable es poden produir floracions persistents (EC, 2000). I, a més, com expliquen Navarro *et al.* (2010) al seu treball sobre la qualitat ecològica dels embassaments, a l'estiu, si en el

creixement primaveral les quantitats de biomassa generades són excessives i l'embassament s'estratifica limitant el moviment vertical dels organismes i la difusió de l'oxigen i altres substàncies dissoltes, l'oxigen acumulat a l'hipolímnion es consumirà per la descomposició de la biomassa i la qualitat de l'aigua disminuirà.

Al llarg dels sis anys de mostreigs es van visitar 59 embassaments, i la freqüència de mostreigs dels embassaments estava dictada per la pròpia CHE i variava depenent de l'embassament, atenent al seu nivell de qualitat en l'últim mostreig efectuat (si era dolenta la freqüència augmentava) i a la freqüència de mostreigs exigida per la DMA (mínim una mostra cada 4 anys).

Finalment, es van realitzar 152 mostreigs, amb tantes mostres integrades més 254 mostres puntuals. Algunes d'aquestes mostres han estat utilitzades en diversos capítols en els quals s'han utilitzat mostres de diversos anys, exceptuant l'estudi de la clorofil·la *a* (Taula 2.2).

**Taula 2.2.** Mostres emprades al llarg de la tesi.

PERÍODE						MOSTRES	
2010	2011	2012	2013	2014	2015	Integrades	Puntuals
Capítol 3 (transparència)						87	
		Capítol 4 (clorofil·la <i>a</i> )				25	62
	Capítol 5 (matèria orgànica)					86	221
			Capítol 6 (Teledetecció)			38	32
			TOTAL			152	254

Els mostreigs es van realitzar des d'embarcacions pneumàtiques proveïdes de motor forabord elèctric, prèvia obtenció dels permisos de navegació pertinents de la CHE.

Un dels principals problemes a l'hora de planificar els mostreigs va ser la presència de l'espècie invasora *Dreissena polymorpha* (musclo zebra) a la conca de l'Ebre. Tenint en compte el risc de dispersió, les campanyes van ser definides en base a la classificació dels embassaments en funció de si *D. polymorpha* estava present, si era probable la seua presència o si no estava present. En primer lloc es va procedir al mostreig dels embassaments sense musclo zebra, després es van mostrejar els embassaments sospitosos d'albergar l'espècie i finalment, i utilitzant una embarcació i motor forabord diferent, es van mostrejar aquells embassaments amb presència de *D. polymorpha*.

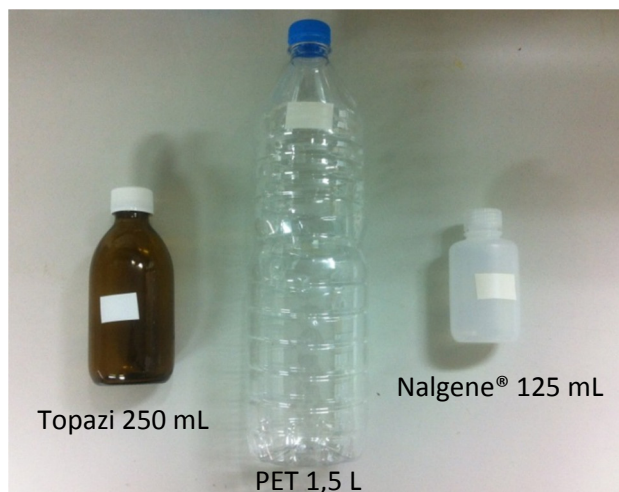
Així mateix, es van seguir escrupolosament els protocols marcats per la CHE de neteja i desinfecció d'equips de mostreig, d'embarcació i de motor a tots i cadascun dels embassaments mostrejats, independentment de la seua classificació de risc, ja que la dispersió d'espècies a través d'humans representa un vector amb capacitat per dispersar una àmplia gamma de grups d'invertebrats (Valls *et al.*, 2016).

El protocol de mostreig que es va seguir a cada embassament va ser el mateix. En primer lloc, es va fixar una única estació de mostreig a la zona més profunda, situada a una distància de 300 a 500 m de la presa per a evitar possibles pertorbacions per l'efecte del desguàs. El punt més profund es va cercar mitjançant una sonda nàutica LOWRANCE® LCX-15CT. Una vegada ancorats, les coordenades del punt de mostreig i l'altitud sobre el nivell del mar de cada embassament es georreferenciaven amb l'ajuda d'un GPSmap® 60CSx.

En segon lloc, es determinava l'espessor de la zona fòtica per a la posterior presa de la mostra integrada, mesurant la penetració de la llum amb un



quantòmetre de PAR (radiació fotosintèticament activa), o multiplicant una constant (2,5) per la profunditat del disc de Secchi (metodologies descrites al capítol 3). L'obtenció de la mostra integrada es va dur a terme mitjançant un tub de plàstic transparent de 25 mm de diàmetre interior, amb la paret reforçada i llastrat en un dels seus extrems. S'integrava tota la columna hídrica corresponent a la zona fòtica i es barrejava posteriorment el contingut en un recipient de PET amb un volum de 8 L. Tot seguit, es prenen alíquotes de la mostra i es dipositaven en diferents recipients en funció del posterior anàlisi a realitzar (Fig. 2.13).



**Figura 2.13.** Recipients utilitzats per a la conservació de mostres.

En tercer lloc, es van obtenir els paràmetres *in situ* (temperatura, conductivitat, pH, oxigen dissolt, potencial redox, turbidesa i la determinació fluorimètrica de la concentració de la clorofil·la *a* i del CDOM), tot de forma contínua al llarg del perfil de profunditat. Els sensors anaven connectats a una sonda multiparamètrica amb capacitat per a 12 sensors, Sea-Bird 19 plus V2 (SBE19), que va equipada amb un sensor de profunditat i una bomba de funcionament continu. Una vegada realitzat el perfil vertical, els sensors i el sistema de conducció es netejaven amb solució de neteja (clorhídric 2 % amb

Tritón® X100) i es rentava amb aigua destil·lada. Seguidament, les dades eren extretes en camp amb l'ajuda d'un ordinador portàtil per a poder observar els perfils i raonar la presa de les mostres puntuals.

El criteri per a prendre les mostres puntuals era en primer lloc, sempre que fos possible, agafar una mostra epilimnètica prop de la superfície on el perfil de concentració de clorofil·la *a* fos constant, per tal de dur a terme un bon calibrat del fluorímetre. En segon lloc, agafar una segona mostra al pic màxim de concentració de clorofil·la *a* i, finalment, agafar una tercera mostra al fons de la columna d'aigua. Les mostres en profunditat es van agafar utilitzant una botella Ruttner amb 2,6 L de capacitat. D'aquestes mostres, es van separar les alíquotes per als anàlisis en laboratori repetint el procediment seguit amb la mostra integrada.

Una vegada les mostres estaven degudament distribuïdes es van conservar refrigerades (al voltant de 4 °C) i en absència de llum (neveres rígides) durant el seu trasllat al laboratori i fins a la seua posterior anàlisi. Totes les mostres es van etiquetar convenientment en el moment de la recollida. La nomenclatura utilitzada per a la identificació de les estacions de mostreig i de les mostres recollides s'ha ajustat a tres lletres que, a manera de codi, han estat específiques per a cada embassament, i que s'han vist a les figures 2.8 i 2.12.

## ANÀLISIS AL LABORATORI

De totes les mostres que s'agafaven *in situ*, en el present treball s'han utilitzat mostres de dos tipus: les utilitzades per a anàlisis físics i les corresponents a anàlisis biològics. En funció de l'anàlisi final, s'utilitzava un o altre recipient per a la seua conservació, es feia o no un pretractament i s'addicionaven conservants si es requeria (Taula 2.3).

**Taula 2.3.** Esquema de la recol·lecció de mostres en funció del paràmetre.

ANÀLISI	RECIPIENT	VOLUM (mL)	TRACTAMENT PREVI	CONSERVACIÓ	TEMPS CONSERVACIÓ
Terbolesa	Botella vidre topazi	250	No	Obscuritat i 4 °C	3 dies
Sòlids en suspensió	Botella PET	1500	No	Obscuritat i 4 °C	3 dies
Clorofil·la <i>a</i>	Botella PET	1500	Filtració (24h)	- 80 °C	3 setmanes
CDOM	Botella Nalgene®	125	Filtració (24h)	Obscuritat i 4 °C	1 setmana
DOC	Botella Nalgene®	125	Filtració (24h)	Obscuritat i 4 °C	1 setmana

## PARÀMETRES FÍSICS

### Terbolesa

La terbolesa de les mostres es va determinar al laboratori mitjançant el mètode de la llum incident. Per a l'anàlisi es va agafar una botella topazi de 125 mL de la mostra. Com a blanc es va utilitzar aigua destil·lada filtrada (tipo milliQ). La recta de calibratge es va realitzar amb patrons estàndard StablCal<sup>®</sup> de formazina de < 0,1 a 400 UAF (Unitat d'Absorbància de Formazina) a diferents dilucions i mesurant l'absorbància de la mostra a 400 nm, ja que és un dels pics d'absorció de la terbolesa. Posteriorment es va restar l'absorbància inherent al color de la mostra una vegada filtrada. El límit de detecció va ser de 0,01 UAF. Aquest mètode és una modificació del mètode nefelomètric ISO 7027:1999 Qualitat de l'aigua – Determinació de la terbolesa.

## **Sòlids**

La concentració de sòlids suspesos totals (SS) es va determinar gravimètricament. Es va recollir una botella de 1,5 L, només de la mostra integrada. Prèviament, els filtres Whatman 934-AH de 1,5 µm de porus es van dessecar a la mufla a 105 °C durant dos hores dins de cresols de porcellana, i es van guardar a un dessecador. Després es van pesar a una balança Mettler AT 250 amb una sensibilitat de 0,01 mg. Després de la filtració d'un volum conegut d'aigua, els filtres es van dessecar a la mufla a 105 °C durant un hora i es van tornar a pesar. La diferència de pesades determina la concentració de SS.

A continuació, es calcinava el filtre a  $500 \pm 50$  °C durant dues hores, es deixava refredar i es tornava a pesar fins a arribar a un pes constant. El valor obtingut és el dels sòlids fixos, i per diferència amb els sòlids totals es poden conèixer els sòlids volàtils (LOI). Les diferents temperatures aplicades en cada cas són les indicades en la bibliografia (APHA, 1992).

## **PARÀMETRES BIOLÒGICS**

### **Clorofil·la *a***

Es va recollir una botella de 1,5 L conservada en fred i obscuritat fins al moment de la filtració, sempre abans de 24h. S'utilitzava un filtre de microfibra de vidre tipus Whatman GF/F (0,4-0,6 µm de porus). Després de la filtració (en condicions de baixa intensitat lumínica) el filtre es dipositava damunt d'un paper absorbent net per a eliminar l'excés d'aigua i s'introduïa en un tub, hermèticament tancat, que s'emmagatzemava a l'interior d'una bossa negra per a mantenir l'obscuritat. Aquestes bosses es conservaven en un recipient aïllant amb neu carbònica fins al laboratori, on es congela a -80 °C fins la seua anàlisi, sempre abans de 3 setmanes.

L'extracció de pigments es va dur a terme al laboratori. Es van afegir 5 mL de solució d'acetona al 90 % i dimetilsulfòxid (DMSO) en proporció 1:1

seguint la metodologia descrita per Shoaf i Lium (1976), per a afavorir l'extracció quan dominen algues de parets grosses, evitant així haver de triturar per sonicació en fred. Es mantenia el tub d'extracció al congelador a  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  i en obscuritat absoluta fins el moment de la determinació espectrofotomètrica, que es feia al dia següent o com a màxim dins de les 48 hores següents. L'extracció s'accelerava mitjançant l'agitació del filtre de dos a tres vegades al llarg d'aquest període. Finalitzada l'extracció dels pigments, s'eliminava el filtre i es centrifugava la mostra durant 5 minuts, a 3.500 rpm i a  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  de temperatura, per a deixar l'extracte sobrenedant completament transparent. L'extracte és molt sensible a la llum, per la qual cosa aquest procés, així com la lectura espectrofotomètrica, es desenvolupaven amb la llum de l'habitació atenuada, i es mantenien els tubs degudament protegits de la llum. Es plenava la cubeta del espectrofotòmetre (en aquest cas un Beckman DU 640) i es mesuraven les densitats òptiques de l'extracte clarificat (aquest ha de ser completament transparent) per a les longituds d'ona requerides a les fórmules de càlcul de Jeffrey i Humphrey (1975). El procediment està basat en Standard Methods 10200 H (APHA, 1998). L'extracte sobrant es conservava a  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  per al posterior estudi mitjançant cromatografia líquida d'alta resolució dels seus pigments (metodologia descrita al capítol 4).

### **Matèria orgànica**

Per als anàlisis de la concentració de DOC i CDOM en laboratori, es va fer ús de l'aigua filtrada amb un filtre tipus Whatman GF/F ( $0,4\text{-}0,6\text{ }\mu\text{m}$  de porus), emprant l'aigua filtrada per a l'obtenció de la concentració de clorofil·la *a* per extracció. L'aigua filtrada es va emmagatzemar en botelles Nalgene® de 125 mL, conservades en obscuritat i refrigerades ( $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) fins al moment de l'anàlisi, realitzat sempre abans de 7 dies des de la presa de la mostra. La metodologia d'aquests paràmetres s'explica de manera més detallada al capítol 5.

## ANÀLISIS ESTADÍSTICS

El tractament estadístic de les dades es va basar en diverses tècniques univariants i multivariants, amb representacions gràfiques realitzades amb Microsoft Excel, SigmaPlot i el paquet estadístic MVSP.

Al llarg de tota la tesi es relacionen variables entre si, però, abans es comprovava la normalitat de les dades de cada variable mitjançant el test de Shapiro-Wilk i així determinar els mètodes estadístics més adients en l'anàlisi de les dades. En aquest sentit, si les dades corresponien a una distribució normal amb un nivell de significança del 95 %, es podia aplicar una regressió lineal sense cap tipus de transformació de les dades.

En la comparació de valors d'una mateixa variable per a una mateixa mostra, s'utilitza el càlcul de l'error d'un valor respecte a un altre, sempre considerant un com a més exacte. En aquest sentit s'ha utilitzat el mètode del percentatge d'error relatiu (capítols 4, 5 i 6). Mentre que per a comprovar la validesa dels algorismes calculats (capítols 5 i 6), s'utilitza també l'error quadràtic mitjà relatiu.

Percentatge d'error relatiu (ER %) (Abramowitz & Stegun, 1964): és la diferència entre els resultats del mètode a comparar i el valor establert com a exacte, dividit pel valor exacte i multiplicat per 100.

$$\text{ER \%} = \frac{V_{\text{estimat}} - V_{\text{exacte}}}{V_{\text{exacte}}} \cdot 100$$

Error de l'arrel quadrada de la mitjana (RMSE): és una bona mesura de la precisió per a comparar els errors de predicció de diferents models per a una variable particular.

La RMSE, representa la desviació estàndard dels errors estimats, és a dir, de les diferències entre els valors estimats i els valors observats, sent  $n$  el nombre de mostres.

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (V_i \text{ estimat} - V_i \text{ observat})^2}{n}}$$

Error de l'arrel quadrada de la mitjana ( $\text{RMSE}_{\log}$ ) en espai logarítmic (IOCCG, 2006; Zhu *et al.*, 2014): generalment utilitzat per a variables (e. g., CDOM i altres components del color de l'oceà) amb distribució logarítmica.

$$\text{RMSE}_{\log} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [\log(V_i \text{ estimat}) - \log(V_i \text{ observat})]^2}{n - 2}}$$

Per a calcular el percentatge d'aquests errors s'utilitza la mitjana dels valors estimats.

### 3. ESTIMACIÓ ACURADA DE LA PROFUNDITAT DE LA ZONA FÒTICA I ÚS D'EQUACIONS EMPÍRIQUES

---

#### INTRODUCCIÓ

La llum és un dels factors físics de major influència en l'estructura i comportament biològic dels cossos d'aigua (Weyl, 1970; Wetzel, 1975; Owen, 1985). Atès que la qualitat i quantitat de la llum en les longituds d'ona de 400 a 700 nm, coneguda com PAR, és crucial per a la fotosíntesi dels productors primaris bentònics i pelàgics (Kirk, 1994). Per tant, és un factor fonamental en l'ecologia dels ecosistemes aquàtics (Wetzel, 2001) i en aplicacions per a la qualitat de l'aigua (Esteves, 1998; Effler *et al.*, 2005).

La intensitat de la llum actua com a factor limitant en la producció primària i distribució dels organismes en una massa d'aigua independentment de la quantitat de nutrients, ja que determina la profunditat de la capa fòtica. La zona eufòtica (zona o capa fòtica) és la regió de la columna d'aigua on desapareix el 99 % de la llum que incideix sobre la superfície. La seua profunditat pot canviar al llarg del dia i és diferent d'un cos d'aigua a un altre, depenent de la quantitat i tipus de partícules que trobe al seu pas i de les propietats òptiques inherents al medi aquàtic com són l'absorció i la dispersió (Kirk, 1994).

La profunditat a la qual arriba el 1 % de la llum incident es coneix amb el nom de profunditat de compensació (Arocena & Conde, 1999). A aquesta profunditat l'activitat fotosintètica i l'activitat respiratòria es troben en equilibri, i sota aquesta profunditat la productivitat primària es considera nul·la, ja que la



raó d'activitat fotosintètica a consum de matèria orgànica per heteròtrofs és significativament inferior a ú ( $F/R \ll 1$ ). No obstant això, s'han observat excepcions en comunitats d'algues adaptades a l'ombra i que duen a terme la fotosíntesi sota la neu i el gel a Alaska i Suècia, llacs on la intensitat lumínica està per sota de l'1 % de la llum ambiental (Hobbie, 1964; Cole, 1983).

En oceanografia i limnologia s'utilitza el valor de la transparència, mesurada amb el disc de Secchi (DS), com una estima de l'extinció de la llum en l'aigua (French *et al.*, 1982). És el mètode convencional més àmpliament utilitzat per a mesurar la transparència d'una columna d'aigua. La distància recorreguda pel disc fins a la seua desaparició es denomina profunditat del disc de Secchi ( $Z_{DS}$ ), però depenent de les condicions ambientals i de l'observador aquesta mesura pot ser subestimada o sobreestimada.

Les principals fonts d'error al determinar la penetració de la llum sota l'aigua són: 1) l'acció de les onades, 2) la fluctuació en la radiació a causa dels núvols, i 3) la pertorbació de la llum a causa de la presència de l'embarcació (Kirk, 1994). Tot i això, la proporció de la llum incident que arriba a la  $Z_{DS}$ , generalment s'accepta que oscil·la entre el 5 i el 15 % o  $\approx 10$  % (Beeton, 1958; Tyler, 1968; Megard *et al.*, 1980), de manera que amb la  $Z_{DS}$  es pot estimar la profunditat de la zona eufòtica. En canvi altres estudis han obtingut com a intensitat relativa promig un 22,34 % (Romero *et al.*, 1988), o han classificat les masses d'aigua en funció de paràmetres de la qualitat de l'aigua, com el grau de color i la terbolesa, i cada classe té de mitjana una quantitat de llum incident a la  $Z_{DS}$  diferent: tèrboles 21,7 %, clares 7,4 % i amb color 3,6 % (Koenings & Edmundson, 1991).

L'atenuació de la llum en l'aigua es pot calcular mitjançant la fórmula de Lambert-Beer:

$$I_z = I_0 \cdot e^{-kz} \quad (\text{equació 1.1})$$

On  $I_z$  és la intensitat llumínica transmesa que arriba a la profunditat  $z$ ,  $I_0$  és la intensitat llumínica incident sobre la superfície de la massa d'aigua i  $k$  és el coeficient d'extinció de la llum.

L'aplicació d'aquest model a la llum solar en aigües naturals pressuposa assumir que els raigs de llum són paral·lels, que el medi absorbeix però que no dispersa i que la llum és monocromàtica. Tot i que no es compleixen aquests requisits, la fórmula ha estat utilitzada per nombrosos autors per estimar el coeficient d'extinció de la llum dins d'una massa d'aigua. Així, mesurant la intensitat i energia PAR amb un sensor, amb la qual cosa el coeficient d'extinció calculat correspon a aquesta fracció de l'espectre solar (400-700 nm), i aplicant la fórmula proposada per Spence (1975):

$$k_{\text{PAR}} = -\text{Ln}(\text{PAR}_{Z_2} / \text{PAR}_{Z_1}) / (Z_2 - Z_1) \quad (\text{equació 1.2})$$

Si experimentalment s'accepta que a la  $Z_{\text{DS}}$  correspon, en condicions favorables (aigua calmada, alta radiació), aproximadament una intensitat de llum del 15% de la incident en superfície, es pot extraure que el coeficient d'extinció és:

$$k = \text{Ln}(100 / 15) / Z_{\text{DS}} \quad (\text{equació 1.3a})$$

$$k = 1,9 / Z_{\text{DS}} \quad (\text{equació 1.3b})$$

Aquesta relació pot variar entre ecosistemes aquàtics amb característiques limnològiques diferents, i que afecten a les prediccions de  $k$  i de la profunditat de la zona eufòtica ( $Z_{\text{eu}}$ ) utilitzant el DS. A més, aquesta predicció també es pot veure afectada dins d'un mateix ecosistema amb variacions interanuals i/o estacionals en les seues característiques limnològiques. Per tant, les generalitzacions sobre les prediccions dels valors de  $k$  a partir del DS no són del tot precises (Preisendorfer, 1986; Kirk, 1994;. Effler *et al.*, 2002). De fet, Davis-Colley & Vant (1988) demostraren que el producte  $k \cdot Z_{\text{DS}}$  varia

considerablement en diferents cossos d'aigua. Alguns exemples es mostren a la taula 3.1.

**Taula 3.1.** *Coefficients d'extinció dels estudis considerats.*

<b>Coefficient d'extinció</b>	<b>Autor</b>	<b>Medi</b>
1,7	Poole & Atkins, 1929	
1,44	Holmes, 1970	tèrbol
1,16	French <i>et al.</i> , 1982	
1,54	Rull <i>et al.</i> , 1984 i Miracle <i>et al.</i> , 1987	
1,3	Koenings & Edmundson, 1991	tèrbol
1,9	Koenings & Edmundson, 1991	clar
3	Koenings & Edmundson, 1991	acolorat
2,26	Padial & Thomaz, 2008	

Preisendorfer (1986) va demostrar que les relacions entre  $Z_{DS}$  i  $K$  són funció del lloc on es prenen les mesures, l'època de l'any i les condicions meteorològiques locals. En conseqüència, l'autor suggereix precaució en l'aplicació de les relacions  $k - Z_{DS}$  en llocs diferents d'aquells d'on es deriven les relacions. Resultats obtinguts a partir de diversos embassaments espanyols mostren que la relació oscil·la entre 1,7 i 2,4 (Margalef *et al.*, 1976; Rull *et al.*, 1984) assumint que aquestes variacions es deuen a la diferent concentració de sòlids en suspensió.

Seguint la relació anterior, si la zona eufòtica arriba fins on es registra el 1 % de la intensitat de la llum en superfície, aleshores tenim que:

$$Z_{eu} = \text{Ln}(100 / 1) / k = 4,6 / k = 4,6 / (1,9 / Z_{DS}) \quad (\text{equació 1.4})$$

$$Z_{eu} = 2,4 \cdot Z_{DS} \quad (\text{equació 1.5})$$

Per a Golterman *et al.* (1978) aquesta relació és aproximadament 2.5, i per a Moss (1980) varia entre 2,0 i 3,3.

Actualment, en el marc de l'estudi de les masses d'aigua de la conca del riu Ebre per a l'obtenció del estat ecològic, s'utilitza la següent relació entre la característica òptica mesurada (DS) i els factors òptics:  $Z_{eu} = 2,5 Z_{DS}$ , acordada a nivell de la Unió Europea, com es pot comprovar a l'Informe tècnic d'intercalibratge de l'any 2014 titulat: Llac Mediterrani, Mètodes d'avaluació ecològica del fitoplàncton (EC, 2014). Així, s'ha homogeneïtzat d'aquesta manera el resultat del producte  $k \cdot Z_{DS}$  a 1,8 i la intensitat de llum que arriba a la  $Z_{DS}$  al 16 % de la incident en superfície. El resultat del producte  $2,5 \times Z_{DS}$  serveix per establir la profunditat de la capa trofogenica (profunditat a la que arriba l'1 % de la llum incident) i agafar una mostra integrada d'aquesta per a realitzar els anàlisis de qualitat i determinar l'estat ecològic de la massa d'aigua, ja que la mostra integrada es considera actualment més representativa del medi que la mostra de superfície, com s'especifica al protocol realitzat per la CHE, "Metodología para el establecimiento del estado ecológico según la Directiva Marco del Agua en la Confederación Hidrográfica del Ebro" elaborat per Vicente *et al.* (2005).

Però, amb l'aplicació de la formula teòrica la  $Z_{eu}$  és subestimada amb el DS en aigües húmiques i sobreestimada en zones tèrboles (Koenings & Edmundson, 1991). Per tant, els factors de conversió fixos no haurien de ser utilitzats per estimar l'extinció de la llum i el gruix de la zona eufòtica (Kalff, 2002), ja que podríem estar distorsionant la profunditat real de la zona eufòtica.

Un mètode molt més exacte per obtenir la profunditat de la capa fòtica és l'ús del luxòmetre per a mesurar la irradiància. El quantòmetre de PAR permet establir realment la quantitat de llum que incideix sobre la superfície de l'aigua, i la que penetra a cada profunditat. Per la qual cosa es pot calcular el tant per cent de llum que va penetrant a través de la columna d'aigua. El luxòmetre submergible es un instrument molt útil, però desafortunadament és

costós, factor que limita la seua disponibilitat, i també necessita d'un temps amb condicions estables en l'atmosfera per a realitzar les mesures.

Sobradament, molts estudis han demostrat que els errors de mostreig i els factors que modifiquen la transparència condicionen la profunditat de visió del disc de Secchi. Però, tot i l'existència de mètodes més sofisticats per a mesurar la intensitat de la llum (radiòmetres, fotòmetres, etc), el DS segueix sent el mètode més utilitzat per a mesurar la transparència del aigua, encara que a tots els casos no es mesura el mateix (Preisendorfer, 1986). Malgrat les crítiques per la utilització indiscriminada de la relació  $k = 1,7 / Z_{DS}$ , en absència de perfils de llum que permeten estimar  $k$  de manera directa, el DS és la millor opció (Ordoñez, 2010).

Per aquest motiu, el present estudi pretén obtindre unes relacions empíriques més representatives i precises, que es puguin utilitzar per a caracteritzar els factors òptics en l'àmbit i període de l'estudi, augmentant així la fiabilitat d'un paràmetre físic que determina la presa de la mostra integrada. I per tant, relacionat directament amb l'anàlisi dels paràmetres químics i biològics que determinen el PE i l'ET de les masses d'aigua.

Una vegada obtingudes les relacions empíriques per a un lloc i una època de l'any determinats, es pot revisar el multiplicador actual i calcular nous multiplicadors per a l'obtenció de la  $Z_{eu}$ . Els resultats podrien donar lloc a l'obtenció d'un únic multiplicador o diversos. Si el més adient és utilitzar més d'un multiplicador, aquests podrien aplicar-se bé tenint en compte el tipus d'embassament segons la classificació inclosa en la IPH, o bé en funció d'un dels paràmetres que determinen la transparència de l'aigua. Així, els principals components del medi aquàtic que absorbeixen i/o dispersen els fotons de llum són: els components del plàncton (incloent fitoplàncton, microzooplàncton i detritus), matèria inorgànica particulada en suspensió, substàncies grogues (CDOM) i la mateixa aigua (IOCCG, 2000).

## METODOLOGIA

Per a la realització d'aquest capítol, el treball de camp es va realitzar durant tres anys, des del 2010 fins el 2012. D'aquesta sèrie de campanyes finalment s'ha comptat amb un total de 87 mostres.

La mesura de l'espessor de la zona fòtica per a la posterior presa de la mostra integrada fou calculada mitjançant dos procediments diferents, un més convencional i un altre de més avançat.

El mètode més convencional consisteix en mesurar la transparència de l'aigua mitjançant el disc de Secchi. Es submergeix verticalment un disc blanc estàndard de 20 cm de diàmetre fins que es deixa d'observar. La millor mesura consisteix en agafar la profunditat mitjana, resultant d'aquell punt en el que el disc desapareix per complet i la profunditat a la que torna aparèixer (Wetzel & Likens, 2000). El disc es va submergir a la part de popa de l'embarcació (tipus zodiac) amb la propagació de la llum cap a dreta o esquerra, sempre que fos possible, per a que les puntes que sobreixen de l'embarcació reduïren en la mesura del possible el reflex de la llum en la superfície de l'aigua, evitaren l'efecte de les onades i al mateix temps eludir la pertorbació de la llum a causa de l'ombra de l'embarcació (segons la figura 3.1). Després es va aplicar l'equació 1.5 amb la constant establerta a nivell europeu, per obtenir la  $Z_{eu}$ :

$$Z_{eu} = 2,5 Z_{DS}$$



*Figura 3.1. Lectura del disc de Secchi.*

Paral·lelament, es va determinar la profunditat de la zona fòtica mesurant la penetració de la llum amb un quantòmetre de PAR. Els perfils d'irradiància es van mesurar amb un sensor de radiació escalar  $2\pi$  model LI-192SA connectat a un registrador LI-COR® model LI-1000. Aquest sensor té una resposta uniforme en el rang 400-700 nm (PAR). Es va utilitzar un sensor pla perquè només es volia captar la llum zenital, excloent així la radiació difusa. Les dades es van obtenir en quants ( $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ). Per al perfil es va fer una mesura subsuperficial, a 0,2 cm, que representa el 100 % d'intensitat incident, i després es van agafar mesures cada metre fins la profunditat a la qual els valors d'intensitat lumínica eren pròxims a zero. La profunditat a la qual arribava l'1 % de la llum incident marcava la columna d'aigua a integrar.

L'obtenció de la mostra integrada es va dur a terme mitjançant un tub de plàstic transparent de diàmetre interior de 25 mm, parets reforçades i il·lustrat per un dels seus extrems, amb el que s'integrava tota la columna hídrica corresponent a la zona fòtica i posteriorment es mesclava dins d'un recipient de PET.

## Relacions empíriques

1. Es va calcular la relació entre la profunditat de la zona eufòtica determinada amb el luxòmetre i la profunditat del DS ( $Z_{eu(PAR)}:Z_{DS}$ ). Els resultats es van utilitzar per calcular una possible constant a utilitzar en l'equació 1.5 per a calcular la  $Z_{eu}$ .
2. El coeficient d'extinció calculat aplicant la fórmula de Lambert-Beer amb les dades de penetració lumínica en superfície i a la  $Z_{DS}$ , es va utilitzar per a calcular el producte  $k \times Z_{DS}$  i aconseguir una constant per a l'equació 1.3b. L'equació es va desenvolupar fins a l'equació 1.5.
3. Es va calcular la proporció de llum incident que arriba a la profunditat del DS ( $I_{DS}:I_0$ ) amb els valors de la penetració de la llum. Els percentatges de lluminositat es van aplicar a l'equació 1.3a, que posteriorment es va desenvolupar fins a l'equació 1.5.

### Anotació

$Z_{DS}$	Profunditat a la que el disc de Secchi desapareix, m
$k$	Coefficient d'extinció lumínica, $m^{-1}$
PAR	Radiació fotosintèticament activa (400 – 700 nm)
$Z_{eu(PAR)}$	Profunditat de penetració del 1 % de PAR respecte dels nivells incidents, m
$Z_{eu(PAR)}:Z_{DS}$	Ràtio entre la profunditat on queda l'1 % de la llum incident i la profunditat a la que el disc de Secchi desapareix, sense unitats
$k \cdot Z_{DS}$	Producte entre el coeficient d'extinció i la profunditat a la que el disc de Secchi desapareix, sense unitats
$I_{DS}:I_0$	Quantitat de PAR incident que queda a la profunditat del disc de Secchi, %

Una vegada calculades les tres noves constants o multiplicadors per a cada embassament, es va calcular la mitjana global de cadascuna per obtenir tres multiplicadors globals. Multiplicadors que posteriorment serien aplicats a cada embassament.



## Multiplicadors per grups

També es van dividir els embassaments en grups, per calcular un multiplicador per a cada grup, ja que haurien de ser més ajustats a la realitat. Els multiplicadors es van calcular com la mitjana dels tres multiplicadors obtinguts a partir de les relacions empíriques. La divisió dels embassaments es va fer de dues maneres:

1. La primera es va basar en la classificació inclosa en el annex II, taula 42, de la IPH, i originària del CEDEX, i que anomenarem Tipus CEDEX, amb la intenció d'utilitzar una classificació ja establerta. La classificació estableix unes tipologies que estan relacionades amb el tram del riu que ocupen com s'ha vist a la metodologia general. La classificació dels embassaments d'aquest estudi es pot observar a la taula 3.2.

*Taula 3.2. Embassaments per tipus.*

TIPUS	EMBASSAMENTS
1	Pajares
7	Albiña, Alloz, Ebro, Eugi, Irabia, Itoiz, Lechago, Mansilla, Montearagón, Monteagudo de las Vicarías, Ortigosa, Ullibarri-Gamboa, Urrúnaga, Vadiello i El Val
9	Cereceda, Oliana, Sobrón, Terradets i Yesa
10	Siurana, Cueva Foradada, Gallipué, Guiamets, La Loteta, Margalef, Mezalocha, Moneva, Pena, La Sotonera, Las Torcas i Utxesa-Secà
11	Ardisa, Barasona, Calanda, Camarasa, El Cortijo, Rialb, Santa Ana, Santolea i La Tranquera
12	Casp, Flix, Mequinensa i Riba-roja

2. Per al segon tipus de divisió, es va utilitzar la característica òptica més relacionada amb la  $Z_{eu(PAR)}$ . Per a tal efecte es van mesurar quatre variables que afecten a la penetració de la llum: la transparència, la clorofil·la  $a$ , la terbolesa i els SS. Posteriorment es va calcular la correlació paramètrica,  $r$  de Pearson, dels paràmetres estudiats amb la  $Z_{eu(PAR)}$ .

## **Característiques òptiques**

La transparència es va obtenir com a lectura del disc de Secchi, com s'ha explicat anteriorment.

Per al càlcul de la concentració de clorofil·la *a* de la mostra integrada es va recollir una botella de 1,5 L, conservada en fred i obscuritat fins al moment de la filtració. Es van filtrar amb un filtre tipus Whatman GF/F (0,4-0,6 µm de porus). La clorofil·la es va extraure amb l'addició de 5 ml de solució d'acetona al 90 % i DMSO en proporció 1:1 seguint la metodologia descrita per Shoaf i Lium (1976). A continuació, es mesuraren les densitats òptiques de l'extracte clarificat per a les longituds d'ona requerides per a les fórmules de càlcul de Jeffrey & Humphrey (1975). El procediment està basat en Standard Methods 10200 H (APHA, 1998). Procediment descrit amb més detall a la metodologia general.

La torbesa de les mostres integrades es va determinar al laboratori utilitzant una modificació del mètode nefelomètric ISO 7027:1999 Qualitat de l'aigua – Determinació de la torbesa, com s'ha explicat a la metodologia general.

La concentració de SS es va determinar gravimètricament, com s'ha especificat a la metodologia general.

## **Comprovació**

Una vegada calculats els nous multiplicadors per a l'obtenció de la profunditat de la zona fòtica per a les diferents classificacions establertes, es van multiplicar per la profunditat del DS dels 86 embassaments.

Per a comprovar amb quin multiplicador general o amb quina combinació de multiplicadors específics s'obtenia una estima de la capa fòtica més pròxima a la real, es van obtenir els coeficients de determinació derivats

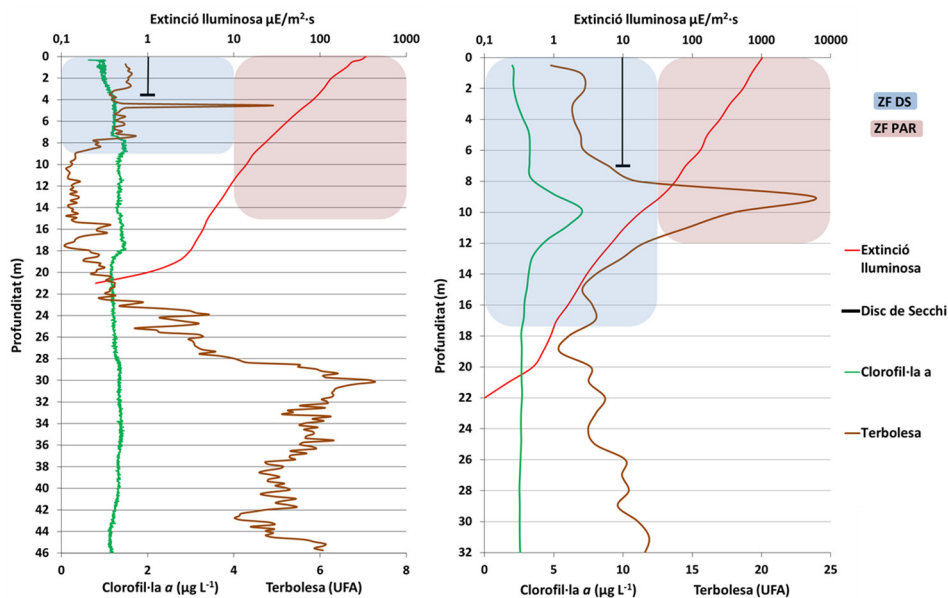
de la correlació entre les profunditats reals de la capa fòtica i les profunditats calculades a partir dels nous multiplicadors i del multiplicador establert a la metodologia de la CHE en aplicació de la DMA i que anomenarem DMA.

A més a més, es va calcular el coeficient mitjà de subestimació segons Gregor & Maršálek, (2004), dividint el valor estimat entre el valor real per a cada mostra i calculant el valor mitjà per a cada multiplicador o grup de multiplicadors. I així, comprovar quins multiplicadors o conjunt de multiplicadors subestimaven o sobreestimaven més la profunditat de la zona fòtica.

## RESULTATS

De forma general pot dir-se que als resultats obtinguts (Annex I) s'observa una gran variabilitat com indiquen les desviacions estàndard. Així,  $Z_{DS}$  va oscil·lar entre 0,60 i 8,75 m, amb una mitjana de  $3,3 \pm 1,7$  m;  $k_{ho}$  va fer entre 0,26 i  $1,94 \text{ m}^{-1}$ , amb un valor mig de  $0,7 \pm 0,4 \text{ m}^{-1}$ ; la clorofil·la  $a$  va variar entre 0,50 i  $22,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , amb una mitjana de  $4,3 \pm 3,8 \mu\text{g L}^{-1}$ ; la concentració de SS va presentar uns valors entre 0,77 i  $22,03 \text{ mg L}^{-1}$ , amb una mitjana de  $4,3 \pm 4,2$ ; la terbolesa va fluctuar entre 0,49 i 16,74 UAF, amb una mitjana de  $4,7 \pm 3,4$  UAF i la  $Z_{eu (PAR)}$  va presentar valors entre els 2,80 i els 22,00 m, amb un valor mig de  $9,2 \pm 4,1$  m.

A continuació es mostren dos exemples d'embassaments (Fig. 3.2) on la zona fòtica, calculada utilitzant el multiplicador 2,5 per la  $Z_{DS}$ , es subestimada (Yesa) i sobreestimada (Ortigosa). A Yesa, el valor de profunditat de la zona fòtica es subestima degut a la presència de SS que li dóna terbolesa a les capes poc profundes. Mentre que a Ortigosa, el valor es sobreestima per l'existència d'un màxim de terbolesa situat davall de la profunditat del DS degut a un màxim profund de fitoplàncton.



**Figura 3.2.** Perfils verticals de concentració de clorofil·la a, terbolesa i extinció lluminosa dels embassaments de Yesa (esquerra) i Ortigosa (dreta). Estan marcades la profunditat del DS i les profunditats de la zona fòtica calculades amb el DS i el quantòmetre de PAR.

### Relació entre la $Z_{eu(PAR)}$ i les característiques òptiques

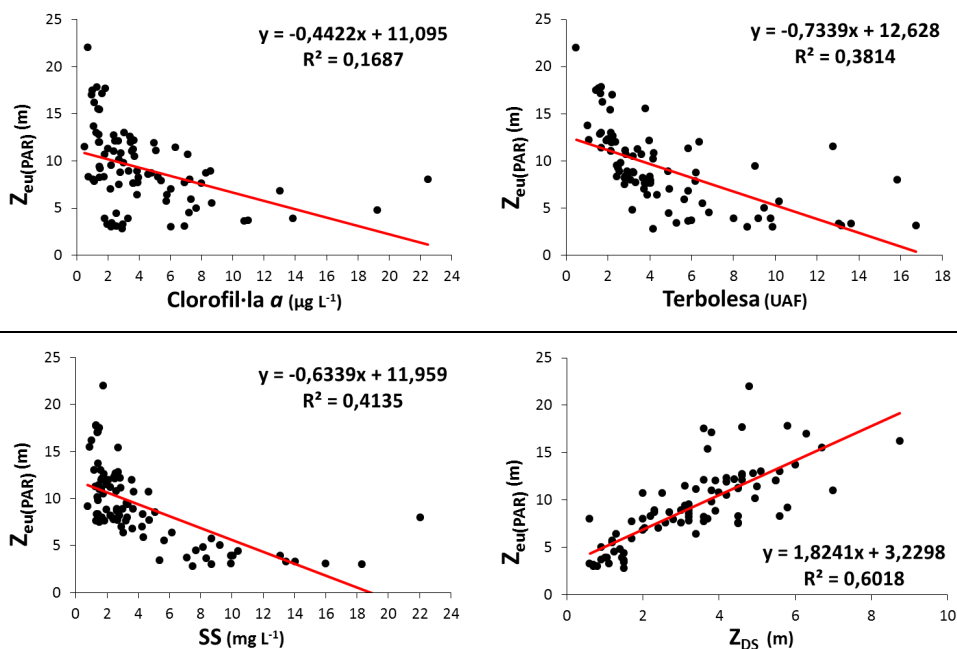
A la figura 3.3, es poden observar les correlacions entre la  $Z_{eu(PAR)}$  i les variables relacionades amb la penetració de la llum en la columna d'aigua.

La concentració de clorofil·la *a* té una correlació lineal significativa i negativa amb la  $Z_{eu(PAR)}$ , ( $r = -0,41$ ,  $p < 1,78 \times 10^{-5}$ ;  $n = 86$ ), però podem dir que en general la transparència no és conseqüència de la concentració de clorofil·la *a*, ja que com indica el coeficient de correlació, sols explicaria un 40 % de la variació.

La terbolesa està relacionada significativament de forma negativa amb la profunditat de compensació ( $r = -0,618$ ,  $p < 1,87 \times 10^{-10}$ ;  $n = 86$ ). De manera que la terbolesa explicaria fins al 60 % de la variació de la  $Z_{eu(PAR)}$ .

La concentració de SS està fortament relacionada amb la profunditat de la zona eufòtica, també de forma negativa ( $r = -0,643$ ,  $p < 1,87 \times 10^{-11}$ ;  $n = 86$ ). El que explicaria el 64 % de la variació de la  $Z_{eu(PAR)}$ .

La  $Z_{DS}$  té una relació lineal positiva i fortament significativa amb la profunditat de la capa fòtica ( $r = 0,776$ ,  $p < 1,11 \times 10^{-18}$ ;  $n = 86$ ). El que explicaria el 77 % de la variació de la  $Z_{eu(PAR)}$ .



**Figura 3.3.** Regressions lineals entre la  $Z_{eu(PAR)}$  i les característiques òptiques considerades: concentració de clorofil·la a, terbolesa, SS i  $Z_{DS}$ .

### Relacions empíriques

1. La relació  $Z_{eu(PAR)}:Z_{DS}$  va presentar un rang de 1,5 a 13,3, i la mitjana de tots els embassaments fou  $3,2 \pm 1,5$ .

2. Els valors del producte  $k \times Z_{DS}$  van anar des de 0,8 a 2,9, i la mitjana va ser  $1,7 \pm 0,5$ . A partir d'aquesta constant el multiplicador per obtenir la profunditat de la zona fòtica a partir del disc de Secchi és 2,7.

3. En quant a la  $I_{DS}$ , va variar entre el 5,1 i el 46,9 %, i la mitjana de tots els embassaments va resultar ser del  $20,5 \pm 9,2$  %. Aquest percentatge d'intensitat a la  $Z_{DS}$ , dona com a resultat de l'aplicació de les equacions un valor per al multiplicador de 2,9.

### Multiplicadors per grups

Donat que la profunditat del DS va ser la característica òptica amb una relació més fortament significativa amb la  $Z_{eu(PAR)}$ , es va passar a obtenir els multiplicadors per tipus en funció dels dos criteris elegits, la  $Z_{DS}$  i la tipologia CEDEX, en funció del tipus d'embassament.

Per a les classificacions dels embassaments en funció del valor del DS, es van provar dos tipus de classificació: la Tipologia OCDE, on es va seguir la classificació de l'Organització per la Cooperació i el Desenvolupament Econòmic (OCDE, 1982) per a determinar l'ET a partir de la  $Z_{DS}$  i la Tipologia  $Z_{DS}$ , on es va fer una divisió metre a metre fins als 5,99 metres de profunditat i la resta agrupats com a majors de sis metres, buscant una divisió més fina. A la taula 3.3 es mostren els resultats per a cada grup dins de les classificacions utilitzades.

*Taula 3.3. Multiplicadors per a cada tipus de divisió.*

Tipologia CEDEX		Tipologia OCDE		Tipologia $Z_{DS}$	
Tipus	Multiplicador	$Z_{DS}$ (m)	Multiplicador	$Z_{DS}$ (m)	Multiplicador
1	2,0	< 0,7	4,3	< 1	4,3
7	2,7	0,7 – 1,5	3,6	1 – 1,99	3,6
9	3,0	1,5 - 3	3,2	2 – 2,99	3,3
10	3,3	3 - 6	2,5	3 – 3,99	2,7
11	3,2	> 6	2,1	4 – 4,99	2,5
12	2,3			5 – 5,99	2,2
				$\geq 6$	2,2

### Comprovació

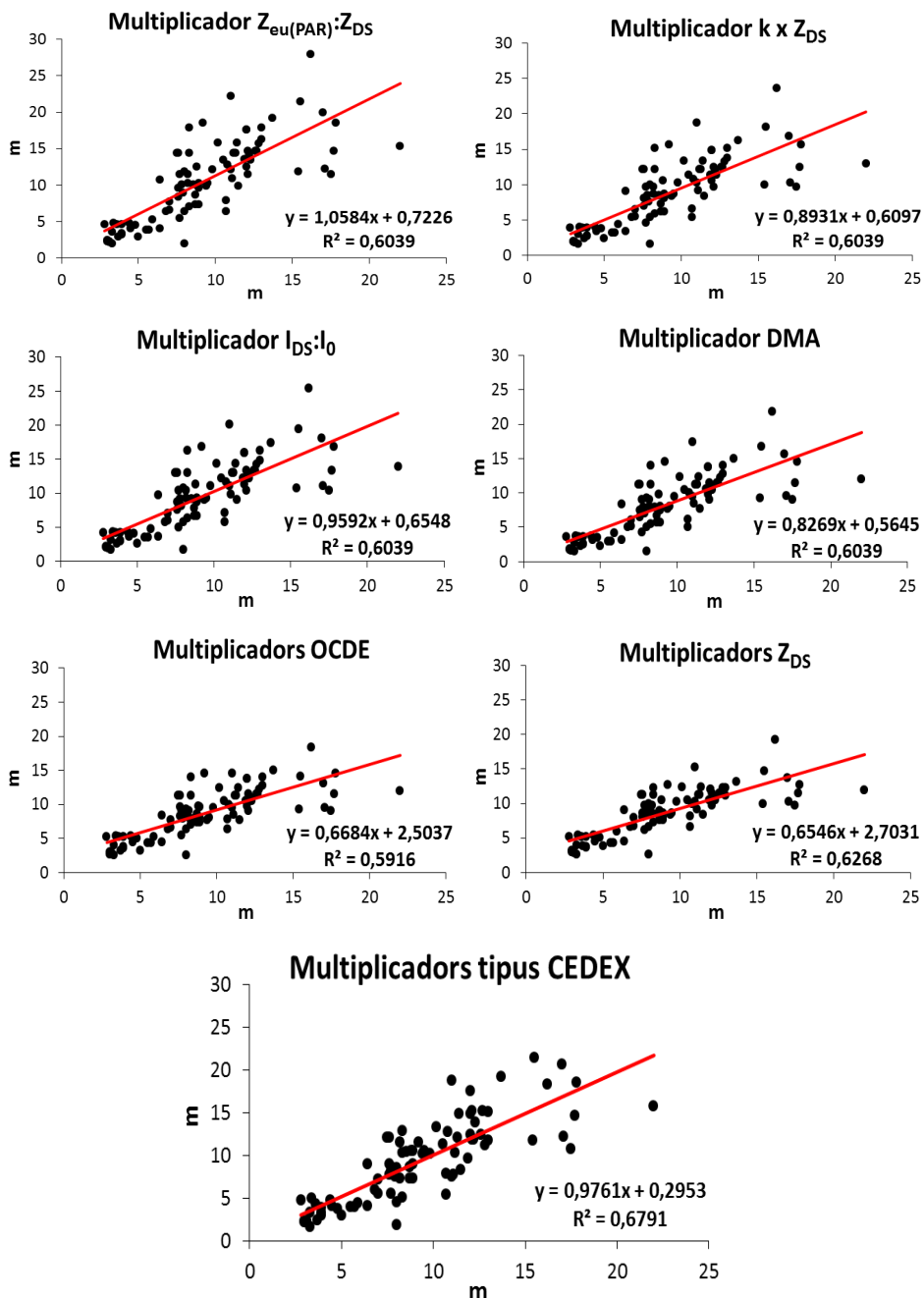


Figura 3.4. Regressions lineals entre la  $Z_{eu(PAR)}$  i la  $Z_{eu}$  calculada amb els set multiplicadors calculats.

Per als quatre multiplicadors generals, els resultats de les regressions lineals entre la  $Z_{eu}$  obtinguda amb el quantòmetre de PAR i la  $Z_{eu}$  estimada amb els nous multiplicadors (Fig. 3.4), els coeficients de determinació van ser el mateix,  $R^2 = 0,604$ . Tant per a la relació  $Z_{eu (PAR)}:Z_{DS}$  (3,2), com per a la  $I_{DS}$  (2,9), per al producte  $k \times Z_{DS}$  (2,7) i per al multiplicador de la DMA (2,5).

Pel que fa als multiplicadors més ajustats, només dos van resultar ser millors que els multiplicadors generals. D'una banda, el coeficient de determinació de la tipologia seguint la classificació OCDE va ser de 0,592, valor inferior als dels multiplicadors generals. D'altra banda, les dos classificacions restants van obtenir els millors coeficients de determinació, la Tipologia  $Z_{DS}$  amb una  $R^2$  de 0,627 i la classificació CEDEX, amb un valor de 0,679, el valor més elevat de tots i per tant el que dona una millor predicció de la  $Z_{eu}$ .

Els resultats del coeficient mitjà de subestimació, per reforçar els resultats del coeficient de determinació, van determinar que només dos grups de multiplicadors tenien un coeficient de 1 i per tant eren més fidels a la realitat, la classificació CEDEX i la tipologia  $Z_{DS}$ . La resta subestimava o sobreestimava la profunditat de la capa fòtica en major o menor mesura. El multiplicador de la DMA (0,88), el calculat a partir de la relació  $k \times Z_{DS}$  (0,95) i la tipologia OCDE (0,98), subestimaven el valor real, mentre que tant el multiplicador de la ràtio  $Z_{eu (PAR)}:Z_{DS}$  (1,12), com el de la  $I_{DS}$  (1,02) el sobreestimaven.

A continuació (Taula 3.4), es mostra una comparació dels resultats que s'obtidrien per a la profunditat de la zona fòtica amb el quantòmetre de PAR i el DS utilitzant, tant el multiplicador de la DMA com els proposats a partir dels embassaments estudiats, els multiplicadors per tipus CEDEX. Amb colors es mostra quan els multiplicadors sobreestimen la zona fòtica en més d'un metre (blau) i quan la subestimen en més d'un metre (marró).



**Taula 3.4.** Resultats per a la profunditat de la zona fòtica utilitzant ambdues metodologies, el quantòmetre de PAR i el disc de Secchi fent servir tant el multiplicador de la DMA com els multiplicadors en funció de la tipologia dels embassaments (CEDEX). El color blau indica la sobreestimació i el color marró la subestimació de la mesura en més d'un metre.

Emb.	Zona Fòtica (m)			Emb.	Zona Fòtica (m)		
	PAR	M. DMA	T. CEDEX		PAR	M. DMA	T. CEDEX
ALB 2012	7,6	11,25	12,15	GAL 2011	5,7	3,00	3,96
ALL 2010	10,7	5,00	5,40	GAL 2012	2,8	3,63	4,79
ARD 2010	8,0	1,50	1,92	GUI 2010	7,7	4,25	5,61
BAR 2010	8,9	5,75	7,36	GUI 2011	5,5	3,00	3,96
BAR 2011	10,8	10,00	12,80	GUI 2012	3,4	3,75	4,95
BAR 2012	12	13,75	17,60	IRA 2012	13,0	14,00	15,12
CAL 2010	17,8	14,50	18,56	ITO 2011	11,5	7,75	8,37
CAL 2011	15,4	9,25	11,84	LEC 2010	7,5	11,25	12,15
CAL 2012	12,0	9,75	12,48	LEC 2011	6,4	8,38	9,05
CAM 2011	15,5	16,75	21,44	LEC 2012	3,9	3,63	3,92
CAS 2010	11,9	10,55	9,71	LOT 2011	9,4	7,75	10,23
CAS 2011	8,3	5,50	5,06	LOT 2012	5,0	2,25	2,97
CAS 2012	12,8	12,25	11,27	MAN 2010	12,6	11,50	12,42
CER 2011	3,6	3,63	4,35	MAR 2012	8,9	8,00	10,56
CER 2012	3,9	2,50	3,00	MEQ 2010	13,0	12,75	11,73
CIU 2011	17,0	15,63	20,63	MEQ 2011	11,2	11,25	10,35
CIU 2012	16,2	21,88	18,38	MEQ 2012	11,1	8,50	7,82
COR 2011	4,4	3,75	4,80	MEZ 2011	3,1	1,68	2,21
COR 2012	3,9	2,63	3,36	MOA 2012	7,0	5,13	5,54
CUE 2010	12,3	10,50	13,86	MON 2011	7,8	7,88	8,51
CUE 2011	8,55	7,88	10,40	MON 2012	3,3	1,50	1,62
CUE 2012	4,5	3,13	4,13	MOV 2012	3,1	1,75	2,31
EBR 2010	8,8	9,75	10,53	OLI 2010	11,4	12,38	14,85
EBR 2011	5,9	4,13	4,46	OLI 2011	7,6	6,50	7,80
EBR 2012	7,9	7,00	7,56	OLI 2012	8,9	7,50	9,00
EUG 2011	11,3	11,25	12,15	ORT 2010	11,0	17,38	18,77
FLI 2010	8,2	8,00	7,36	PAJ 2010	11,0	9,50	7,60
FLI 2011	8,3	14,00	12,88	PAJ 2011	9,2	14,50	11,60
FLI 2012	8,3	11,25	10,35	PEN 2010	22,0	12,00	15,84
GAL 2010	9,5	8,00	10,56	RIA 2010	8,7	6,75	8,64

Emb.	Zona Fòtica (m)		
	PAR	M. DMA	T. CEDEX
RIA 2011	8,2	9,00	11,52
RIA 2012	8,7	5,75	7,36
RIB 2010	7,7	9,00	8,28
RIB 2011	8,0	9,25	8,51
RIB 2012	8,0	5,00	4,60
SAN 2010	17,1	9,55	12,22
SAN 2011	17,7	11,50	14,72
SOB 2010	7,6	7,50	9,00
SOB 2011	6,8	5,00	6,00
SOB 2012	7,0	6,00	7,20
SOT 2010	12,1	9,00	11,88
SOT 2011	6,4	3,13	4,13
STO 2010	13,7	15,00	19,20
TER 2010	3,0	1,88	2,25

Emb.	Zona Fòtica (m)		
	PAR	M. DMA	T. CEDEX
TER 2012	3,3	2,75	3,30
TOR 2010	12,7	11,50	15,18
TOR 2011	12,1	11,50	15,18
TRA 2010	10,7	6,15	7,87
ULL 2010	10,5	10,50	11,34
ULL 2012	12,0	13,75	14,85
URR 2010	9,8	9,50	10,26
URR 2012	10,16	12,38	13,37
UTC 2011	3,0	1,75	2,31
VAD 2010	12,2	11,00	11,88
VAL 2011	4,8	3,50	3,78
VAL 2012	3,7	2,25	2,43
YES 2010	17,5	9,00	10,80

Es pot observar com el multiplicador de la DMA subestima més de la meitat dels embassaments (46) i en sobreestima 20, mentre que amb els multiplicadors tipus CEDEX es subestimen només 25 i es sobreestimen 30.

## DISCUSSIÓ

La conca hidrogràfica del Ebre presenta una gran variabilitat d'embassaments amb característiques limnològiques diferents, com es reflexa als resultats obtinguts per a les diferents característiques òptiques i per als factors òptics.

El valor de tots els multiplicadors obtinguts entrarien dins del rang establert per Moss (1980), que varia entre 2,0 y 3,3, llevat d'aquells calculats per a embassaments amb  $Z_{DS}$  molt baixes.

La relació  $Z_{eu(PAR)}:Z_{DS}$  va presentar una mitjana de tots els embassaments de 3,2, dins del rang que van obtenir Luhtala & Tolvanen (2013) per a aquesta mateixa relació en aigües costaneres.

La mitjana dels valors del producte  $k \times Z_{DS}$  va ser de 1,7, coincidint amb el resultat de Poole & Atkins (1929), i Rull *et al.* (1984), Armengol *et al.* (2003), Ordoñez (2010), tots tres estudis en embassaments espanyols.

La mitjana de la  $I_{DS}$  de tots els embassaments va resultar ser del 20,5 %, valor superior al generalment acceptat que oscil·la entre el 5 i el 15 % o  $\approx 10$  % (Beeton, 1957; Tyler, 1968; Megard *et al.*, 1980), però similar al 22,3 % obtés per Romero *et al.* (1988) a un embassament a Argentina, i al 21,7 % per a aigües tèrboles dins d'un estudi de 58 llacs d'Alaska (Koenings & Edmundson, 1991).

La profunditat de la capa eufòtica mesurada amb el luxòmetre està explicada majoritàriament pel material particulat i la terbolesa, i no tant per la concentració de clorofil·la *a*, coincidint amb altres estudis (e. g., Rull *et al.*, 1984; Koenings & Edmundson, 1991 i Armengol *et al.*, 2003) que relacionaven la profunditat del DS amb les mateixes variables. Per tant la transparència, mesurada d'una o altra manera, es veu afectada per les mateixes característiques òptiques.

Però, tot i que la característica òptica més relacionada amb la transparència ( $Z_{eu}$ ) als embassaments de la conca hidrogràfica de l'Ebre és la quantitat de SS, coincidint amb els estudis de Margalef *et al.* (1976) i Rull *et al.* (1984) en diversos embassaments espanyols, aquesta no és la millor variable per establir grups per al càlcul de noves constants que ens ajuden a obtenir la profunditat de la zona fòtica de manera ràpida.

Tenint en compte que la constant de l'equació 1.5 per obtenir la profunditat de la zona fòtica varia en funció de la  $I_{DS}$  de manera directa (a una

major  $I_{DS}$  li correspon un multiplicador major), i el percentatge d'intensitat lumínica que arriba a la  $Z_{DS}$  s'incrementa gradualment a mesura que la  $Z_{DS}$  disminueix, com seria en aigües amb major concentració de material particulat i taxes de producció primària elevades (Romero *et al.*, 1988). Aleshores podem dir que els nostres resultats segueixen aquestes premisses, com s'observa als resultats, on la relació entre la  $Z_{DS}$  i el multiplicador és inversa, mentre que la relació entre els SS i el multiplicador és directa.

La constant que relaciona la  $Z_{eu}$  i la  $Z_{DS}$  acordada a nivell de la UE és 2,5, més baixa que els tres multiplicadors generals que s'han obtingut per a la zona i el període estudiat. No obstant això, el coeficient de determinació resultant de la relació entre les  $Z_{eu}$  calculades amb la  $Z_{DS}$  i la  $Z_{eu(PAR)}$ , és igual que els coeficients de determinació per als multiplicadors generals calculats a partir de les relacions empíriques representatives de l'àmbit i període de l'estudi. Això demostra que si s'utilitza una mateixa constant per a un conjunt de mostres molt diverses no importa el seu valor, ja que l'error final va a ser el mateix.

Qualsevol divisió dels embassaments hauria de donar lloc a uns multiplicadors més precisos, ja que es calculen per a un nombre més reduït de mostres. Però els resultats han demostrat que no qualsevol classificació és millor que utilitzar multiplicadors únics, encara que siguin classificacions fetes a partir de variables relacionades amb la transparència de la columna d'aigua.

La Tipologia CEDEX, com s'ha observat a la metodologia general, no està basada en característiques òptiques, però utilitza variables que classifiquen els embassaments en funció de la posició que ocupen al riu, és a dir, si es situen a la capçalera (tipus 1, 7 i 10), a la xarxa principal (tipus 9 i 11) o als trams baixos (tipus 12). Així, com els rius tenen major càrrega de nutrients a les parts baixes (la qual cosa afecta a les seues característiques òptiques) es pot establir una relació entre la tipologia i la càrrega de nutrients. Per tant, s'obté que als

embassaments amb tipologies de trams alts, amb menys nutrients, la  $Z_{DS}$  és major i el multiplicador menor, i als embassaments amb tipologies de trams centrals i baixos del riu, amb més nutrients, la  $Z_{DS}$  és menor i el multiplicador major.

D'aquesta manera, si observem la taula 3.3, els embassaments del tipus 12 haurien de rebre el major multiplicador de tots els tipus, ja que classifica als embassaments dels trams baixos dels eixos de rius principals, que tenen major concentració de nutrients. Però no va ser així, i el multiplicador per als embassaments de tipus 12 va resultar ser més baix que els multiplicadors per als tipus 7, 9, 10 i 11. La causa de la major transparència dels embassaments del tipus 12 podria ser la presència del muscle zebra (*Dreissena polymorpha*), capaç de filtrar entre 10 i 100 mL hora<sup>-1</sup> d'aigua (Claudi & Mackie, 1994), la qual cosa significa que un adult filtra aproximadament fins a 2,5 L dia<sup>-1</sup>. Aquestes no són xifres massa elevades si les comparem amb altres bivalves; la importància radica en les grans densitats de població que arriba a tenir el muscle zebra (Abaurre, 2008). I a més, s'ha de tenir en compte que en els embassaments del tram baix és on per primera vegada es va detectar el muscle zebra, i per tant on les poblacions estan més establertes. Com a conseqüència d'aquesta filtració, el muscle zebra retira el plàncton alterant les característiques òptiques de la columna d'aigua (Palau *et al.*, 2004). Per tant, es demostra un dels possibles efectes pot provocar el muscle zebra i que Palau *et al.* (2004) mencionen al seu estudi, que un efecte rellevant de la presència del muscle zebra és la clarificació de l'aigua, augmentant la transparència i incrementant la zona fòtica de la columna d'aigua.

Així, de la mateixa manera que s'ha fet una classificació d'embassaments amb la finalitat d'establir els límits de canvi de classes per al càlcul del PE seguint les directrius de la DMA, sembla coherent aplicar diferents multiplicadors per obtenir la profunditat de la capa eufòtica. Més

encara quan la divisió proposada s'adapta perfectament a la classificació d'embassaments existent i a més reflecteix millor la profunditat real de la zona fòtica.

Futurs estudis sobre l'aplicació d'aquests multiplicadors per als diferents tipus d'embassament en altres conques hidrogràfiques haurien d'elaborar-se per a comprovar la seua eficàcia.

La utilització de luxòmetres és creixent des dels seus inicis, però el cable submergible per a l'ús en profunditat és molt car. Açò dificulta la seua extensió, reduint-la a institucions o companyies amb molts recursos. Per tant, els estudis que avancen en el coneixement de les relacions empíriques per a caracteritzar els factors òptics de les masses d'aigua s'han de realitzar per a cada regió, i així aconseguir unes relacions empíriques acurades i no tant generalitzades, coincidint així amb la reflexió de Luhtala & Tolvanen (2013) quan animen als investigadors a obtenir el mètode de conversió més adequat per les seues àrees d'estudi.

Amb els resultats obtinguts, es recomana l'aplicació dels nous multiplicadors en funció de la classificació dels embassaments elaborada pel CEDEX, al menys en la demarcació de la CHE i per al període estival.



# 4. INFLUÈNCIA DEL MÈTODE DE QUANTIFICACIÓ DE LA CLOROFIL·LA *a* EN ELS ÍNDEXS DE QUALITAT

---

## INTRODUCCIÓ

La fotosíntesi, duta a terme gràcies als pigments fotosintètics (bàsicament clorofil·la *a*, *b* i carotenoides), és el procés mitjançant el qual els productors primaris (plantes, algues, cianobacteris i bacteris fotosintètics) converteixen l'energia lluminosa en energia química en forma d'enllaços químics, constituint així la base de totes les xarxes alimentàries de les que depèn la vida animal i humana (Moreno *et al.*, 2008).

La clorofil·la *a* és el principal pigment fotosintètic d'aquests organismes, i la seua concentració a l'aigua ens dona una aproximació sobre la biomassa de productors primaris que allí creixen i es desenvolupen. Per aquest motiu, la determinació de la clorofil·la *a* és una de les variables més utilitzades en limnologia com a estima de la biomassa de la comunitat fitoplanctònica, per a caracteritzar ambients, en treballs experimentals i fins i tot en els programes de vigilància per tal de gestionar els ecosistemes aquàtics (Dos Santos *et al.*, 2003). Raons per les que s'ha aplicat àmpliament a la majoria d'índexs que determinen l'estat dels ecosistemes d'aigua dolça.

Actualment, la qualitat de les aigües superficials a tot el món està rebent cada vegada més atenció, ja que, en absència de polítiques i regulacions fortes, qualsevol degradació general (ja sigui per les substàncies químiques o bioquímiques antropogèniques, o per organismes vius) impedeix el seu ús a llarg termini (Leboulanger *et al.*, 2002). Els ecosistemes aquàtics han de rebre



una atenció especial per a garantir un bon funcionament i la seua sostenibilitat ambiental.

El principal problema de tota Europa als llacs, aigües de transició i costaneres és l'eutrofització, l'amenaça més gran per la biodiversitat (Watt *et al.*, 2007), i per aconseguir un bon estat ecològic de les aigües superficials (CIS, 2005). El fitoplàncton és el primer grup d'organismes en respondre a un enriquiment de nutrients amb un creixement excessiu, degut a les seues elevades taxes de replicació (e. g. Reynolds, 2006), i amb canvis en la composició de la comunitat, el que es reflexa en un augment de la terbolesa, la consegüent pèrdua de la vegetació aquàtica submergida i la manca d'oxigen en les aigües profundes (Nöges *et al.*, 2009), sent així un primer indicador de l'escalfament global i de la qualitat de les aigües (Trackeray *et al.*, 2013).

Conseqüència d'aquesta importància és el fet que des de fa aproximadament seixanta anys s'estan desenvolupat tècniques per a l'estimació de la concentració de clorofil·la *a* en el medi aquàtic. Actualment s'utilitzen principalment tres tècniques diferents: espectrofotometria, fluorimetria i cromatografia.

Els primers mètodes d'estimació de la concentració de clorofil·la *a* són els espectrofotomètrics, i es basen en l'extracció dels pigments de les cèl·lules a partir d'un dissolvent orgànic com el metanol, l'etanol o l'acetona, i en la posterior determinació per espectrofotometria. Basades en aquesta metodologia, les equacions de Jeffrey & Humphrey (1975) són les més precises (ja que es basen en coeficients d'absorció específics determinats amb molta precisió per a preparacions cristal·lines de clorofil·la *a*, *b* i *c*), recomanant-se el seu ús per a les aigües superficials, i per al calibratge dels mètodes de fluorescència *in vivo* i *in vitro* (Lorenzen & Jeffrey, 1980). Mentre que les mostres recollides més avall en la columna d'aigua requereixen una modificació del mètode i han de ser analitzades mitjançant una tècnica d'acidificació, ja que poden trobar-se des de

productes de degradació fins a cèl·lules senescentes, detritus i substàncies fecals (Lorenzen & Jeffrey, 1980). El problema d'aquest mètode és l'aparició d'altres fotopigments, productes de degradació i/o qualsevol dels compostos extrets que absorbeixen llum entre 630 i 665 nm, sent aquesta la mateixa regió de l'espectre en que absorbeix la clorofil·la *a* i per tant, interfereixen en la seua determinació.

Al segon mètode, el fluorimètric, la fluorescència de la clorofil·la *a* és la característica clau. El fotosistema II (PSII), responsable principal de la fluorescència de la clorofil·la, consta d'una antena perifèrica i d'una central on l'energia transferida des de l'antena perifèrica al nucli s'utilitza per a la fotoquímica i la descomposició tèrmica, i un percentatge variable de l'energia es reemesa en forma de llum vermella (aprox. a 685 nm). La magnitud d'aquest senyal lluminós serveix com a eina per a la determinació *in vivo* de la clorofil·la *a* (Gregor & Maršálek, 2005).

Amb la introducció de les tècniques de fluorescència per Holm-Hansen *et al.* (1965) la sensibilitat en el mesurament de la clorofil·la va augmentar de cinquanta a cent vegades (encara que no necessàriament en precisió), i quan Lorenzen (1966) va adaptar el mètode de fluorescència per als estudis *in vivo*, utilitzant un sistema de flux continu, es va obtenir una tècnica molt útil per a l'exploració de poblacions de fitoplàncton (Lorenzen & Jeffrey, 1980).

El tercer mètode, la cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC), és el desenvolupat més recentment. Les primeres investigacions es van dur a terme fa 30 anys. L'HPLC ha superat els mètodes espectrofotomètrics i fluorimètrics per a completar el coneixement de tots els pigments fotosintètics amb una sola operació, i s'utilitza per obtenir tant dades de clorofil·la *a* acurades com informació detallada sobre la composició de les comunitats de fitoplàncton (Mantoura & Llewellyn, 1983).

L'anàlisi de pigments utilitzant l'HPLC facilita la separació, identificació i quantificació d'un nombre elevat de carotenoides específics de determinats tàxons, la qual cosa requereix un equip adequat i patrons que permeten la identificació de cadascun dels pigments que apareixen als cromatogrames. L'exactitud i precisió (permet la correcta identificació dels productes de degradació de les clorofil·les i dels diferents carotenoides) fan aconsellable les mesures amb HPLC quan es requereix distingir els pigments. Aquest mètode generalment proporciona concentracions de clorofil·la *a* inferiors als dels mètodes espectrofotomètrics, especialment si s'utilitza etanol per a l'extracció, com a conseqüència de la interferència en la mesura espectrofotomètrica d'àlomers i altres derivats de la clorofil·la, però, que són separats cromatogràficament per HPLC (Meyns *et al.*, 1994). No obstant això, l'alt cost de l'equip i del temps encara és un desavantatge per a l'ús habitual d'aquest mètode (Dos Santos *et al.*, 2003).

La majoria dels mètodes de quantificació de la concentració de la clorofil·la *a* es basen en la seua extracció de les cèl·lules a partir d'un dissolvent orgànic com el metanol, l'etanol o l'acetona, i en la posterior determinació per espectrofotometria o cromatografia. Aquests mètodes han estat utilitzats de manera rutinària durant dècades, però consumeixen molt de temps i requereixen un procediment estàndard de mostreig i el transport a un laboratori, així com un analista experimentat. A més, totes les parts del procés, des de la presa de mostres d'aigua fins a la determinació de la concentració de clorofil·la *a* poden estar subjectes a variacions. Altres desavantatges són que de vegades es necessari un gran volum de mostres (limitació en el seu nombre) i els possibles canvis quantitius durant l'emmagatzematge de la mostra (Gregor & Maršálek, 2005). Per aquests motius, actualment els aparells més àmpliament utilitzats són els fluorímetres de camp, que donen informació en temps real i en continu. Aquests funcionen mitjançant LEDs que emeten en determinades longituds

d'ona i exciten la mostra mentre un detector mesura l'energia emesa per la mostra com a resposta a l'excitació.

El problema és que alguns d'aquests instruments han de ser recalibrats en canviar l'escala de la mostra, el que li confereix una gran importància a conèixer l'instrument a través d'un ampli calibratge. Però, també tenen altres limitacions, essent la densitat òptica (causada per les partícules en suspensió o altes quantitats de fitoplàncton) el factor limitant d'aquests mètodes, ja que la llum emesa per l'instrument o el fitoplàncton pot ser ocultada, dispersa o reabsorbida, la qual cosa pot fer que la resposta no siga lineal a la quantitat de fitoplàncton (Gregor & Maršálek, 2004).

A més, el senyal de fluorescència a sovint es veu afectat per factors externs, com les condicions de llum real (SooHoo *et al.*, 1986) o la disponibilitat de nutrients (Kiefer, 1973). Durant la temporada d'estiu extenses floracions de cianobacteris, especialment en el cas de les espècies colonials, presenten altres dificultats per a la quantificació. El problema probablement sorgeix a causa de la reabsorbància i dispersió tant de la llum d'excitació com de la fluorescència d'emissió de la clorofil·la *a* quan el *bloom* és dens. D'altra banda, les colònies més grans (diversos mm de diàmetre) no permeten la penetració de la llum d'excitació a les cèl·lules de dins de la colònia; una altra possible raó de la subestimació dels nivells reals de concentració de clorofil·la *a* (Gregor *et al.* 2005).

Fins i tot, Cullen (1982) dubta que la fluorescència estiga relacionada linealment amb la clorofil·la *a* a causa de la variabilitat d'absorció de la clorofil·la i la variabilitat del rendiment de fluorescència, conclouent que els perfils de fluorescència s'han d'interpretar independentment, separats de la clorofil·la *a*. La comparació directa del rendiment de fluorescència amb altres paràmetres de la biomassa de fitoplàncton pot ser problemàtica (Falkowski & Kiefer, 1985), ja que pot estar contaminada per altres fonts fluorescents com

pigments detrítics (Marra & Langdon, 1993) i matèria orgànica dissolta acolorida (Proctor & Roesler, 2010; Röttgers & Koch, 2012).

Tots aquests problemes li confereixen més importància si cap al propòsit de calibrar un fluorímetre de camp i ser capaç de convertir el senyal de l'aigua en un valor absolut de concentració de clorofil·la *a*. En teoria, això hauria de ser un procés senzill de mesura de les tensions de l'instrument obtingudes a partir d'una sèrie de dilucions (o addicions) d'un cultiu de fitoplàncton de concentració de clorofil·la *a* coneguda, creant una regressió lineal que registre les tensions enfront de la concentració de clorofil·la *a* i així obtenir un coeficient de calibratge. Els problemes sorgeixen, de fet, perquè les propietats òptiques del fitoplàncton són funció de la mida, la forma, la pigmentació, composició taxonòmica, fotoadaptació i estat fisiològic. Per exemple, l'exposició a la llum hipersaturada causarà immediatament, en qüestió de segons, una depressió de la fluorescència, però qualsevol canvi en la concentració de clorofil·la *a* passa molt més lent (en hores) (Kiefer, 1973; Cullen *et al.*, 1988). No obstant això, atès que no és molt operatiu ni possible, per ara, calibrar un fluorímetre amb totes les espècies de fitoplàncton en tots els estats fisiològics diferents, s'ha de ser conscient dels problemes i limitacions i seguir endavant.

Tenint en compte la diversitat de mètodes possibles per a determinar la mateixa variable, en el present treball es va estudiar la concentració de clorofil·la *a* mitjançant els tres mètodes disponibles: espectrofotomètric, fluorimètric *in situ* i cromatogràfic, amb l'objectiu de comparar les mesures obtingudes al llarg d'un mostreig estival d'embassaments de la conca del riu Ebre, on estigués representada tota l'escala tròfica.

Un segon objectiu va ser utilitzar les dades de concentració de clorofil·la *a* per al càlcul dels índexs de qualitat biològica, ET i PE, tant en la seua forma normativa com experimental, per a comprovar si l'aplicació d'un o

d'altre mètode per a determinar el valor de concentració de clorofil·la *a* influeix en el seu resultat final. Ja que generalment als índexs no s'especifica quin mètode utilitzar per a calcular la concentració de clorofil·la *a*, com ocorre en el càlcul de l'ET segons la classificació de l'OCDE (1982) i a la metodologia descrita en la *Instrucción de planificación hidrológica* (Ordre ARM/2656/2008) per al càlcul del PE normatiu. Tot i això, als Informes tècnics d'intercalibració de la DMA (EC, 2009; 2014) i als de seguiment de l'estat de les aigües superficials de les diferents confederacions hidrogràfiques, s'utilitza el mètode espectrofotomètric.

Finalment, si hi ha una relació fortament significativa entre les concentracions de clorofil·la *a* mesurades amb els principals mètodes més àmpliament utilitzats i el càlcul de l'ET i del PE normatiu i experimental no varien independentment del mètode que s'utilitzi, el tercer objectiu serà determinar quin és el mètode més eficaç i eficient en termes econòmics i laborals per a dur a terme treballs de control de qualitat en embassaments. I així, en la pràctica rutinària d'anàlisi de seguiment puntual, utilitzar aquell mètode per a determinar la concentració de clorofil·la *a* amb una bona relació temps/fiabilitat/preu.

## **METODOLOGIA**

Aquesta part del treball es va dur a terme durant el període estival de 2012, i es van analitzar un total de 87 mostres, 25 mostres integrades i 62 mostres puntuals.

Tot seguit, es detallen els quatre mètodes utilitzats per a la determinació de la concentració de clorofil·la *a* de les mostres analitzades:

### **Espectrofotometria (Espectrofotomètric)**

Per al càlcul de la concentració de clorofil·la *a* de totes les mostres (puntuals i integrades), es va recollir una botella de 1,5 L, conservada en fred i obscuritat fins al moment de la filtració. Es van filtrar amb un filtre tipus Whatman GF/F (0,4-0,6 µm de porus). La clorofil·la es va extraure amb l'addició de 5 ml de solució d'acetona al 90 % i DMSO en proporció 1:1 seguint la metodologia descrita per Shoaf i Lium (1976). A continuació, es mesuraren les densitats òptiques de l'extracte clarificat per a les longituds d'ona requerides per a les fórmules de càlcul de Jeffrey & Humphrey (1975). El procediment està basat en Standard Methods 10200 H (APHA, 1998) i està descrit amb més detall a la metodologia general.

### **Cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC)**

La tècnica de l'HPLC consisteix en un sistema cromatogràfic constituït per: una bomba, un injector, una columna cromatogràfica, un detector i un sistema d'adquisició de dades i control dels aparells. Al sistema s'injecta una petita quantitat d'un extracte filtrat que conté els pigments que volem separar i quantificar, i aquest circula a través d'una columna reblerta amb un material porós (fase estacionària). La força d'elució per arrossegar la mostra dins la columna cromatogràfica la proporciona una barreja de dissolvents orgànics que constitueix la fase mòbil i que circula empesa pel sistema de bombeig. El principi de la separació cromatogràfica es basa en l'afinitat que presenten les substàncies que volem separar, els pigments en aquest cas, per la fase estacionària no polar per on les fem passar i de la seva solubilitat en la fase mòbil (Buchaca, 2005).

L'extracte utilitzat és el sobrant de mesurar l'absorbància amb l'espectrofotòmetre per a calcular la concentració de clorofil·la *a*, que es conservava a -80 °C per al posterior estudi per HPLC dels seus pigments o altres

components, integrant l'àrea dels pics de les clorofil·les i els seus derivats de degradació en el cromatograma, seguint la metodologia descrita en Picazo *et al.* (2013).

L'extracte de pigments fotosintètics es filtra amb filtres PTFE 0,2 µm (VWR) per a dissolvents orgànics, i es recullen 200 µL del filtrat dins d'un micro-Insert per al seu processat. De cada mostra, una alíquota de 100 µL s'injecta en el sistema Waters HPLC amb un detector Waters 996 PDA (Photodiode Array). Per a millorar la separació dels pigments, i abans de la injecció, les alíquotes es van barrejar amb un volum d'acetat d'amoni (agent d'aparellament iònic) per donar una concentració final de 0,1 mM. El sistema estava equipat amb dues columnes (Spherisorb S5 ODS2) que treballen en sèrie i en continu durant 95 min a 35 °C en un gradient de metanol/acetat d'amoni/acetona (modificat a partir de Pinckney *et al.*, 1996; segons el gradient de la taula 4.1). Els pigments eluïts es van detectar en un rang d'absorbància de 380 a 800 nm. La identificació dels pics es va determinar mitjançant la comparació dels temps de retenció i els espectres d'estàndards purs de DHI<sup>®</sup>, o amb cromatogrames aconseguits a partir de cultius d'algues pures. Les concentracions de pigments es van obtenir contrastant les corbes fetes amb els estàndards i per integració de l'àrea sota la secció transversal en la longitud d'ona d'absorció màxima del pigment.

**Taula 4.1.** Gradient de dissolvents. Font: Picazo *et al.*, 2013

Time (min)	Flow (ml min <sup>-1</sup> )	% Methanol	% Ammonium acetate (0.1 M)	% Acetone
0	0,8	80	20	0
5	0,8	80	10	10
45	1,25	80	5	15
50	1,5	80	0	20
65	0,8	80	0	20
67	0,8	80	20	0
95	0,8	80	20	0



## Fluorimetria

Per a la realització dels perfils verticals de concentració de clorofil·la *a* van ser utilitzats dos fluorímetres submergibles de camp, el *PhytoFlash* i el *Chlorophyll WETStar*, ambdós submergits fins al fons dels embassaments al mateix temps. El sensor *Chlorophyll WETStar* es trobava connectat a la sonda multiparamètrica SBE19 i el *PhytoFlash* estava subjectat a l'estructura on va fixada la sonda, com es mostra a la figura 4.1.



**Figura 4.1.** Sonda SBE19 amb el *Phytoflash*.

### *PhytoFlash*

Es va utilitzar un *PhytoFlash*® Blau (Turner Designs, Sunnyvale, CA), que utilitza energia d'excitació blava de 440 nm per excitar la molècula de clorofil·la *a*, específicament la del PSII, que és la molècula principal que s'utilitza per a la captura de la fluorescència en la majoria de grups algaus que

contenen clorofil·la *a*. La tècnica del *PhytoFlash* utilitza 3 LEDs blaus de baixa intensitat que, quan el sensor està activat s'encenen durant 500 ms abans de recopilar les dades. Recopila 20 dades cada vegada, calcula la mitjana de les 20 i resta el valor del blanc per determinar el mínim de fluorescència ( $F_0$ ) a una longitud d'ona de 680 nm.

Tot i que no s'han utilitzat en aquest estudi, aquest sensor també calcula la fluorescència màxima ( $F_m$ ), ja que consta de 6 LEDs blaus d'alta intensitat que fan un flaix de saturació. A partir d'aquests valors es calcula la fluorescència variable ( $F_v$ ) com la diferència entre la fluorescència màxima i mínima ( $F_v = F_m - F_0$ ), i la relació  $F_v/F_m$  (rendiment quàntic) que indica la proporció funcional dels centres de reacció del PSII (Kolber & Falkowski 1993), és a dir, l'eficiència fotosintètica.

La freqüència de mostreig de l'aparell era de 10 s, amb capacitat de mesurar la concentració de clorofil·la *a* de 0 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  amb una sensibilitat de 0,15  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Per a calibrar l'aparell, es va utilitzar un estàndard secundari sòlid (2500-900), i així poder comprovar la seua estabilitat i detectar la possible pèrdua de sensibilitat abans i després de cada mostreig. Aquest estàndard es va correlacionar amb mostres de clorofil·la *a*, a les quals corresponia el mateix valor de  $F_0$ , i així donar un valor de concentració de clorofil·la *a* a l'estàndard sòlid. L'estàndard secundari sòlid mesura 3  $\text{mg L}^{-1}$  de clorofil·la *a*, segons els valors calculats pel mètode espectrofotomètric. El blanc es va establir mesurant aigua milli-Q.

Al camp, el *PhytoFlash* anava equipat amb una tapa protectora per minimitzar la interferència de la llum ambiental en les mesures més superficials i amb una bateria per al funcionament autònom. Els sensors es netejaven després de cada immersió i les dades es descarregaven al laboratori, ja que és

necessari estar connectat al corrent elèctric per poder fer-ho. Aquest sensor no mesura la profunditat, però si l'hora, així que es va utilitzar la dada de temps transcorregut fins a cada mesura que proporciona el SBE19 per a calcular la profunditat de cada mostra.

*Chlorophyll WETStar (WETStar)*

El sensor anava connectat a una sonda multiparamètrica SBE19 (amb altres set complements), que utilitza una bomba de flux per fer passar l'aigua pels diferents sensors interns, fent lectures cada 0,5 segons.

Aquest sensor funciona amb dos LEDs blaus que emeten a una longitud d'ona de 460 nm per a excitar la mostra i induir l'emissió de llum. Un fotodiode situat de forma perpendicular, i formant un angle de 90° respecte de l'eix del LED, mesura la llum emesa per la mostra a una longitud d'ona de 695 nm. El volum mostral és d'aproximadament 0,25 cm<sup>3</sup> (secció del tub de quars on es produeix la intersecció entre l'emissor i el detector). S'utilitza un factor d'escala, determinat per WET Labs, per a convertir la fluorescència rebuda per l'instrument (volts) en concentració de clorofil·la *a*. Aquest sensor determina la concentració de clorofil·la *a* dins del rang 0,03 - 75 µg L<sup>-1</sup>, amb una sensibilitat de 0,03 µg L<sup>-1</sup>.

De la mateixa manera que amb el *PhytoFlash*, el sensor es va calibrar amb els valors de concentració de clorofil·la *a* de les mostres puntuals calculades per espectrofotometria, perquè és important un calibratge específic abans i després de cada mostreig. Ja que la clau per obtenir dades d'alta qualitat és determinar la resposta de instrument a les condicions que es troben al camp.

**Taula 4.2.** Principals característiques dels mètodes de quantificació de concentració de clorofil·la *a* emprats.

Nom	Preparació	Mètode	Longitud d'ona Ex. / Em.	Sensibilitat ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Espectrofotomètric	Extracció	Espectrofotomètric	750, 664, 647 i 630	0,01
HPLC	Extracció	Cromatogràfic	380 - 800	-
<i>PhytoFlash</i>	Calibrat	Fluorimètric	440 / 680	0,15
<i>WETStar</i>	Calibrat	Fluorimètric	460 / 695	0,03

Una vegada obtingudes les concentracions de clorofil·la *a* amb els quatre mètodes emprats, per a l'anàlisi de les dades es va determinar el seu nivell de correlació lineal i es va calcular la correlació paramètrica, *r* de Pearson, entre cadascun d'ells per a comprovar si estaven relacionats, és a dir, si mesuren la mateixa concentració de clorofil·la *a*, així com saber si uns mètodes tenien una relació més significativa entre ells que altres. El grau de relació va ser descrit pels coeficients de correlació i el seu grau de significança.

Per a reforçar l'anàlisi i comprovar la diferència en la mesura de concentració entre els mètodes, es va calcular el percentatge d'error relatiu (Metodologia general). Com a valor exacte es va utilitzar la concentració determinada per l'HPLC, ja que aquest mètode aconsegueix eliminar la interferència d'alòmers i altres derivats de la degradació de la clorofil·la. També es van calcular els percentatges d'error entre els altres tres mètodes, utilitzant com a valor exacte el d'aquell mètode que es relacionava més significativament amb el mètode cromatogràfic, i finalment el dels dos mètodes restants entre si seguint el mateix principi. Amb les dades del percentatge d'error per a cada mostra es va calcular l'error mig, i d'aquesta manera poder saber quins mètodes sobreestimaven o subestimaven els valors respecte als altres i en quina quantitat.

L'error relatiu es va calcular en primer lloc amb tot el banc de dades. Després sense els valors amb una concentració de clorofil·la *a* menor a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  i per últim, eliminant les mostres del fons del grup de les mostres puntuals. Ja que dos de les principals problemàtiques per als sensors fluorimètrics de camp són les baixes concentracions de clorofil·la *a* i l'acumulació en el fons dels sistemes aquàtics de cèl·lules senescentes i detritus, que poden interferir tant en el resultat, si tenim en compte que, probablement, les partícules suspeses en l'aigua dispersen la llum d'excitació dels díodes, com en la resposta de fluorescència de les cèl·lules (Gregor & Maršálek, 2004). Finalment es va calcular l'error relatiu per a les mostres integrades.

A continuació, els resultats es van representar gràficament en funció de la concentració de clorofil·la *a*, per a observar com influeix una major o menor quantitat d'aquesta en la fiabilitat dels mètodes, en funció de la profunditat de la mostra utilitzant les mostres puntuals, i utilitzant només les mostres integrades, ja que són les que tenen una major importància per a la determinació de la qualitat de l'aigua.

Finalment, i per a fer la comprovació de la relació dels mètodes de quantificació de la concentració de la clorofil·la *a* d'una manera més aplicada, es va comprovar si la sobre o subestimació de la concentració de clorofil·la *a* comportava conseqüències en els resultats a l'hora d'aplicar índexs de qualitat biològica, i saber si l'ús d'un o altre mètode modificava el resultat final en tres índexs. D'aquesta manera es va calcular l'ET i els PE, tant normatiu com experimental, amb els valors de concentració de clorofil·la *a* de les 25 mostres integrades calculats amb els quatre mètodes estudiats. La metodologia seguida per al càlcul d'aquests índexs es descriu detalladament als informes anuals sobre l'estat ecològic dels embassaments de la CHE (CHE 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014 i 2015). A les taules 4.3, 4.4 i 4.5 es poden observar els límits de canvi de classes dels paràmetres que s'utilitzen per a la determinació dels

índexs que s'han utilitzat en el present estudi i que s'han calculat emprant les dades de l'informe de la CHE per a l'any 2012.

**Taula 4.3.** Paràmetres indicadors i classes de l'estat tròfic.

Paràmetres   Estat Tròfic	Ultraoligotròfic 5	Oligotròfic 4	Mesotròfic 3	Eutròfic 2	Hipereutròfic 1
Concentració P ( $\mu\text{g P L}^{-1}$ )	0-4	4-10	10-35	35-100	>100
Disc de Secchi (m)	>6	6-3	3-1,5	1,5-0,7	<0,7
Clorofil·la a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0-1	1-2,5	2,5-8	8,0-25	>25
Densitat algal ( $\text{cel ml}^{-1}$ )	<100	100-1000	1000-10000	10000-100000	>100000
<b>VALOR MITJÀ FINAL</b>	<b>&gt; 4,2</b>	<b>3,4 – 4,2</b>	<b>2,6 – 3,4</b>	<b>1,8 – 2,6</b>	<b>&lt; 1,8</b>

**Taula 4.4.** Paràmetres i rangs del RQE per a la determinació del potencial ecològic normatiu.

CATEGORIES DEL RATIO DE QUALITAT ECOLÒGICA							
Indicador	Elements	Paràmetres	Màxim	Bo	Moderat	Deficient	Dolent
Biològic	Fitoplàncton	Clorofil·la a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$\geq 1$	0,99 – 0,433	0,432 – 0,287	0,286 – 0,143	< 0,143
		Biovolum algal ( $\text{mm}^3 \text{L}^{-1}$ )	$\geq 1$	0,99 – 0,362	0,361 – 0,24	0,23 – 0,12	< 0,12
		Índex de Grups Algals (IGA)	$\geq 1$	0,99 – 0,982	0,981 – 0,655	0,654 – 0,327	< 0,327
		Percentatge de cianobacteris	$\geq 1$	0,99 – 0,715	0,714 – 0,48	0,47 – 0,24	< 0,24
<b>INDICADOR BIOLÒGIC</b>			<b>&gt; 0,8</b>	<b>0,6-0,8</b>	<b>0,4-0,6</b>	<b>0,2-0,4</b>	<b>&lt; 0,2</b>
CATEGORIES DE VALORS							
Indicador	Elements	Paràmetres	Màxim 5	Bo 4	Moderat 3	Deficient 2	Dolent 1
Físicoquímic	Transparència	Disc de Secchi (m)	>6	3-6	1, 5 -3	0, 7 -1,5	<0, 7
	Oxigenació	O <sub>2</sub> hipolimnètic ( $\text{mg O}_2 \text{L}^{-1}$ )	>8	8-6	6-4	4-2	<2
	Nutrients	Concentració de PT ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0-4	4-10	10-35	35-100	>100
			<b>MPE</b>	<b>AS FUN</b>	<b>NO AS FUN</b>		
<b>INDICADOR FÍSICOQUÍMIC (2)</b>			<b>&gt;4,2</b>	<b>3,4-4,2</b>	<b>&lt;3,4</b>		

**Taula 4.5.** Paràmetres i classes per a la determinació del potencial ecològic experimental.

Indicador	Elements	Paràmetres	Màxim 5	Bo 4	Moderat 3	Deficient 2	Dolent 1
Biològic	Fitoplàncton (mitjana)	Densitat algal (cel ml <sup>-1</sup> )	<100	100-10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	>10 <sup>5</sup>
		Clorofil·la a (µg L <sup>-1</sup> )	0-1	1-2,5	2,5-8	8,0-25	>25
		Biovolum algal (mm <sup>3</sup> L <sup>-1</sup> )	<0,1	0,1-0,5	0,5-2	2-8	>8
		<i>Phytoplankton Assemblage Index (Q)</i>	>4	3-4	2-3	1-2	<1
		<i>Trophic Index (TI)</i>	<2,06	2,06-2,79	2,79-3,52	3,52-4,25	>4,25
		<i>Phytoplankton Trophic Index (PTI)</i>	>4,2	3,4-4,2	2,6-3,4	1,8-2,6	<1,8
		<i>Phytoplankton Reservoir Trophic Index (PRTI)</i>	<3,8	3,8-6,6	6,6-9,4	9,4-12,2	>12,2
Zooplàncton	<i>Zooplankton Reservoir Trophic Index (ZRTI)</i>	<3,8	3,8-6,6	6,6-9,4	9,4-12,2	>12,2	
<b>INDICADOR BIOLÒGIC (1)</b>			<b>&gt; 4, 2</b>	<b>3, 4 -4, 2</b>	<b>2,6-3,4</b>	<b>1, 8 -2, 6</b>	<b>&lt; 1, 8</b>
Indicador	Elements	Paràmetres	Màxim 5	Bo 4	Moderat 3	Deficient 2	Dolent 1
Fisicoquímic	Transparència	Disc de Secchi (m)	>6	3-6	1, 5 -3	0, 7 -1,5	<0, 7
	Oxigenació	Concentració O <sub>2</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	>8	8-6	6-4	4-2	<2
	Nutrients	Concentració de PT (µg P L <sup>-1</sup> )	0-4	4-10	10-35	35-100	>100
<b>INDICADOR FISICOQUÍMIC (2)</b>			<b>MPE</b>	<b>AS FUN</b>	<b>NO AS FUN</b>		
			<b>&gt;4,2</b>	<b>3,4-4,2</b>	<b>&lt;3,4</b>		

(1) La valoració de l'indicador biològic s'obté assignant la qualificació de l'element de menor puntuació (fitoplàncton o zooplàncton) o pitjor qualitat, segons la metodologia "one out, all out".

(2) La valoració de l'indicador fisicoquímic s'obté realitzant la mitjana de les puntuacions obtingudes per als diferents elements. Si la mitjana dels 3 elements és igual o superior a 4,2 es considera que es compleixen les condicions fisicoquímiques pròpies del màxim potencial ecològic (MPE). Si s'arriba o supera els 3,4 punts, es considera que les condicions fisicoquímiques asseguren el funcionament de l'ecosistema (AS.FUN). Si no s'arriba als 3,4 punts, l'indicador fisicoquímic no assegura el funcionament de l'ecosistema (NO AS.FUN).

## RESULTATS

Per al període estudiat, la variabilitat de la concentració de clorofil·la *a* dels embasaments estudiats va ser elevada, com es pot deduir dels elevats valors de desviació estàndard i que es detallen breument a continuació, juntament amb els valors màxims, mínims i la mitjana de les concentracions calculades amb cada mètode.

El mètode que va donar unes concentracions de clorofil·la *a* més baixes va ser l'HPLC, els resultats del la qual van ser els més baixos en el 80,5 % de les mostres analitzades, és a dir, en 70 de les 87 mostres. Només 6 dades superaren els  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de clorofil·la *a*, sent el valor mínim observat de  $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$  i el màxim de  $24,71 \mu\text{g L}^{-1}$ , amb una mitjana de  $3,6 \pm 4,9 \mu\text{g L}^{-1}$ .

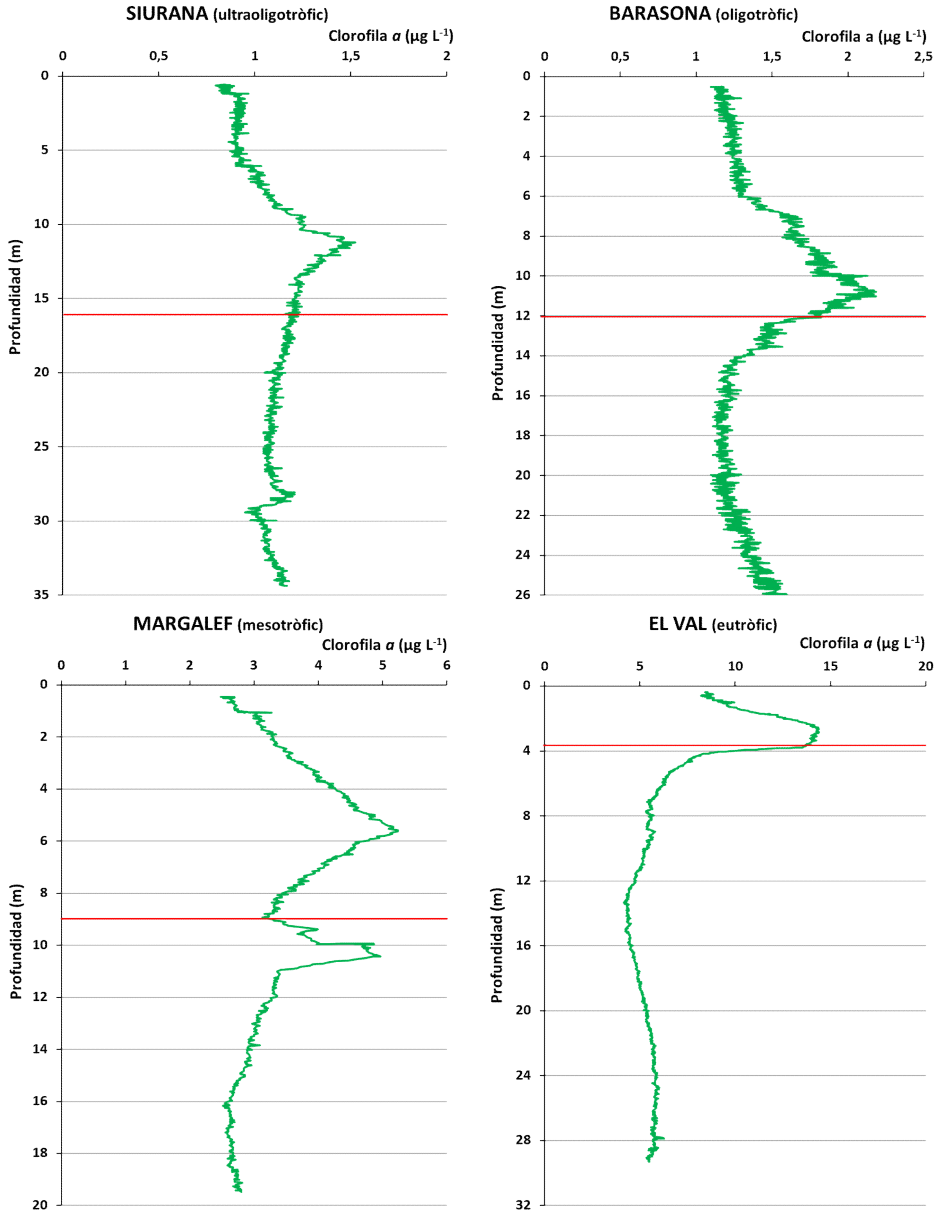
En el càlcul per espectrofotometria, les mostres van fluctuar entre els  $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$  i els  $33,28 \mu\text{g L}^{-1}$  amb una mitjana de  $4,9 \pm 5,9 \mu\text{g L}^{-1}$ , superant 10 mostres la concentració de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de clorofil·la *a*.

El sensor de la multiparamètrica, *Chlorophyll WETStar*, va ser el mètode que més dades va determinar per damunt dels  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de concentració de clorofil·la *a*, un total d'11 mostres. El rang de dades que va oferir va des d'un mínim de  $0,84 \mu\text{g L}^{-1}$  a un màxim de  $35,08 \mu\text{g L}^{-1}$ , amb una mitjana de  $5,1 \pm 5,5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

L'altre fluorímetre de camp, el *PhytoFlash*, va calcular concentracions majors de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de concentració de clorofil·la *a* en 9 punts. Tot i això, és el mètode que en el 40 % de les mostres va donar una major concentració de clorofil·la *a*. Els valors proporcionats per aquest sensor van oscil·lar entre els  $0,68 \mu\text{g L}^{-1}$  i els  $37,65 \mu\text{g L}^{-1}$ , sent el valor de la mitjana de  $5,1 \pm 5,6 \mu\text{g L}^{-1}$ .



A continuació, a mode il·lustratiu, es presenten quatre perfils verticals de concentració de clorofil·la a (Fig. 4.2) obtinguts amb el fluorímetre *WETStar*, corresponents a quatre embassaments amb diferent ET.



**Figura 4.2.** Perfils verticals de concentració de clorofil·la a de quatre embassaments amb diferent ET. Nota: la línia roja indica el límit de la zona fòtica.

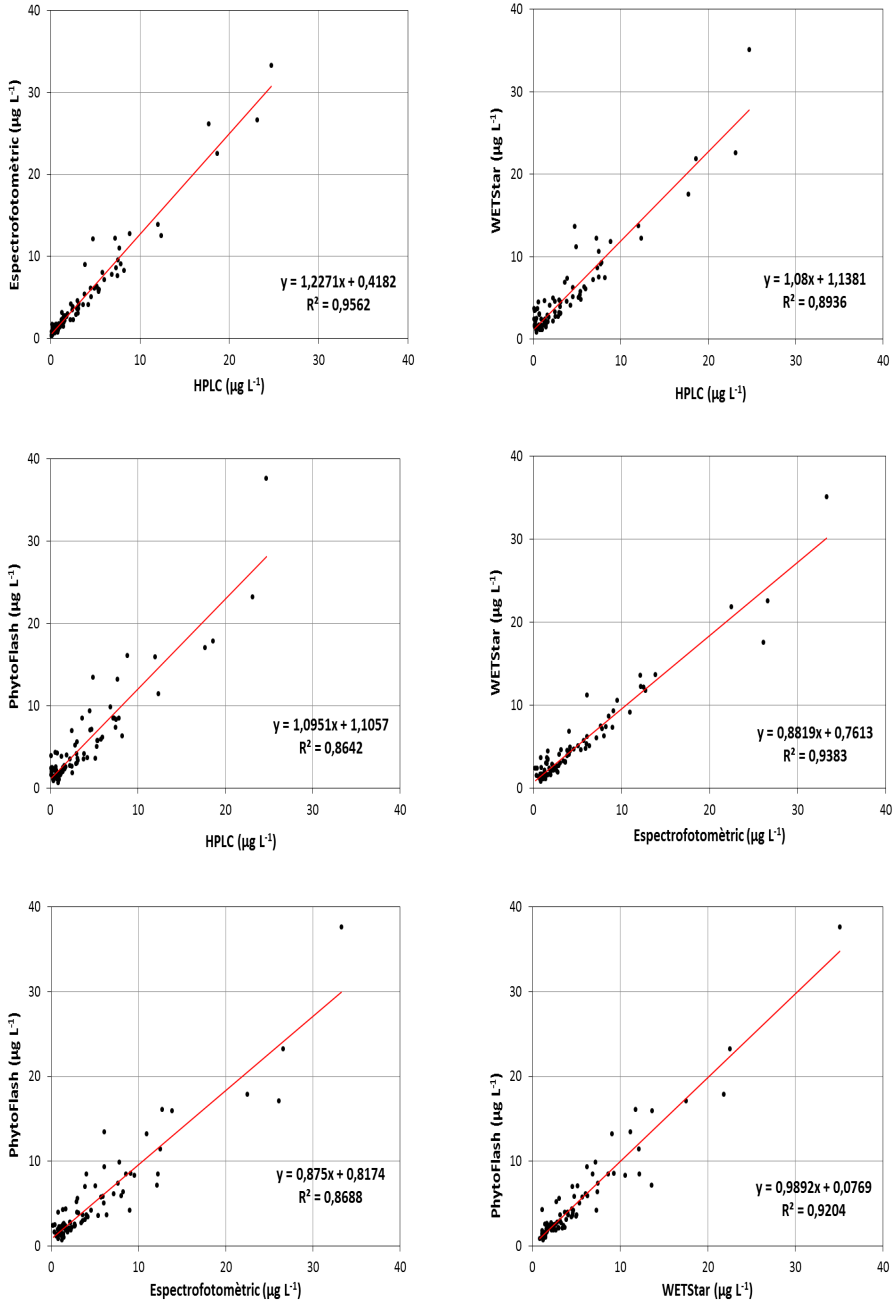
Els resultats de concentració de clorofil·la *a* obtinguts mitjançant els tres mètodes aplicats (Annex II), es van utilitzar per traçar corbes de correlació amb l'objectiu de descriure la relació lineal entre aquests mètodes, donant com a resultat sis regressions (Fig. 4.3.)

Els mètodes amb una relació més fortament significativa ( $r = 0,978$ ;  $p < 0,01$ ;  $n = 87$ ) van resultar ser els dos mètodes que necessiten una prèvia extracció dels pigments, la determinació per espectrofotometria i l'HPLC.

Les dades d'espectrofotometria també es relacionaren molt significativament amb les dades del fluorímetre connectat al SBE19, el *WETStar* ( $r = 0,969$ ;  $p < 0,01$ ;  $n = 87$ ).

La tercera relació, en quant a significança, va ser la relació entre els dos sensors de determinació *in situ*, el *WETStar* i el *PhytoFlash* ( $r = 0,959$ ;  $p < 0,01$ ;  $n = 87$ ).

El sensor connectat a la sonda multiparamètrica SBE19 també estava més fortament relacionat amb l'HPLC ( $r = 0,945$ ;  $p < 0,01$ ;  $n = 87$ ) que el *Phytoflash* a qualsevol dels dos mètodes de laboratori, amb els quals es va relacionar amb la mateixa significança ( $r = 0,93$ ;  $p < 0,01$ ;  $n = 87$ ).



*Figura 4.3. Regressions lineals entre les concentracions de clorofil·la a dels diferents mètodes emprats.*

Seguidament es mostren els resultats dels percentatges d'error (Taula 4.6) que reflexen les diferències de sobreestimació i subestimació entre els diferents mètodes. Com s'ha comentat a la metodologia, es va considerar com a valor més real de concentració de clorofil·la *a* el proporcionat per l'HPLC; en segon lloc, seguint els resultats dels coeficients de correlació comentats, es va utilitzar com a valor més exacte el proporcionat per l'espectrofotometria en relació als sensors de camp i, finalment, entre aquests el proporcionat pel sensor connectat al SBE19, el *WETStar*.

**Taula 4.6.** Percentatges (%) de sobre (+) o subestimació (-) entre mètodes.

	HPLC			Espfotomètric		<i>WETStar</i>
	Espf.	<i>WETStar</i>	<i>PhytoFlash</i>	<i>WETStar</i>	<i>PhytoFlash</i>	<i>PhytoFlash</i>
Totes les mostres						
Màxim	860,70	2755,27	2940,47	910,23	918,76	276,32
Mínim	-10,57	-12,09	-29,75	-32,81	-53,84	-47,50
<b>Mitjana</b>	<b>89,90</b>	<b>218,38</b>	<b>211,17</b>	<b>42,15</b>	<b>44,76</b>	<b>5,05</b>
Eliminats els valors menors a 1 µg L <sup>-1</sup>						
Màxim	156,54	261,71	202,34	171,67	212,67	276,32
Mínim	-10,37	-12,09	-29,75	-32,81	-53,84	-47,50
<b>Mitjana</b>	<b>36,80</b>	<b>38,08</b>	<b>39,21</b>	<b>13,08</b>	<b>15,42</b>	<b>5,07</b>
Mostres puntuals						
Màxim	860,70	2755,27	2940,47	910,23	918,76	276,32
Mínim	-4,15	-12,09	-29,75	-32,81	-53,84	-47,50
<b>Mitjana</b>	<b>113,36</b>	<b>294,22</b>	<b>279,97</b>	<b>59,71</b>	<b>60,15</b>	<b>3,48</b>

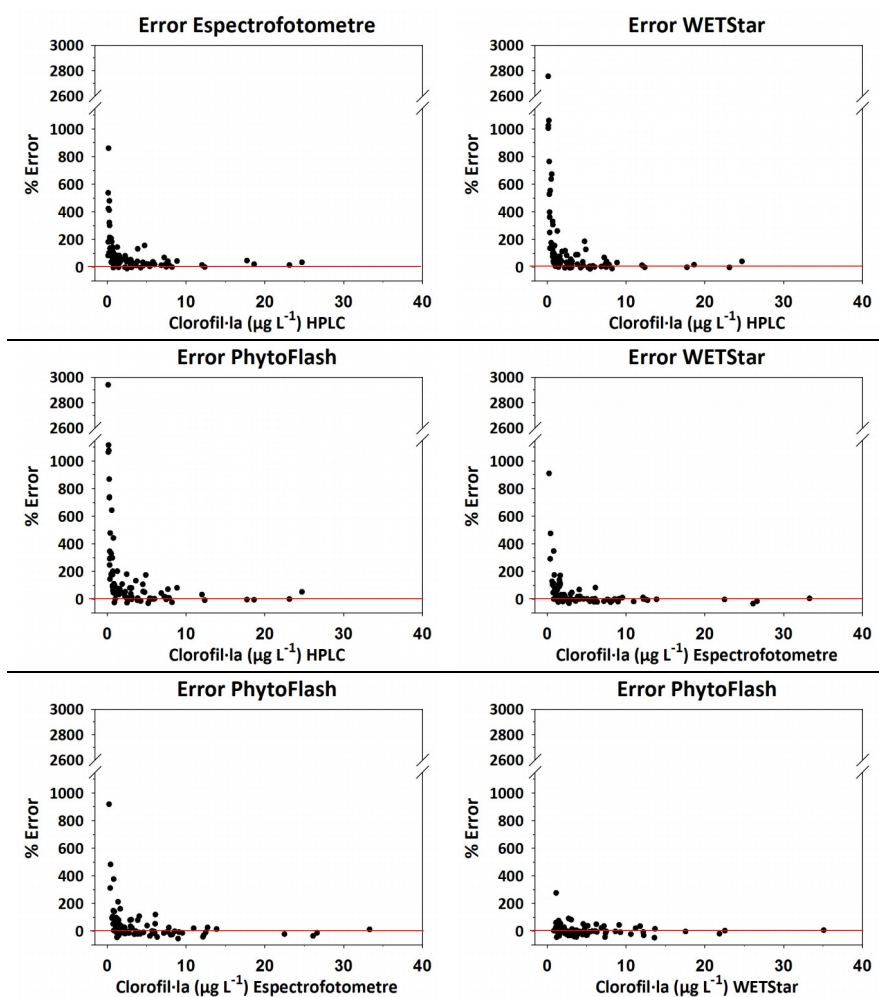
**Taula 4.6.** Percentatges (%) de sobre (+) o subestimació (-) entre mètodes.

	HPLC			Espectrofotomètric		WETStar
	Espf.	WETStar	PhytoFlash	WETStar	PhytoFlash	PhytoFlash
Mostres puntuals eliminant les mostres del fons						
Màxim	156,54	330,53	298,61	107,38	108,47	75,69
Mínim	-2,94	-12,09	-29,75	-32,81	-45,31	-47,50
<b>Mitjana</b>	<b>54,27</b>	<b>77,08</b>	<b>69,32</b>	<b>12,24</b>	<b>10,18</b>	<b>0,02</b>
Integrades						
Màxim	113,53	180,84	98,11	37,26	79,90	91,91
Mínim	-10,37	-9,87	-26,21	-24,03	-34,65	-33,33
<b>Mitjana</b>	<b>31,74</b>	<b>30,29</b>	<b>40,57</b>	<b>-1,41</b>	<b>6,61</b>	<b>8,95</b>

Com era d'esperar, si considerem tot el banc de dades, els percentatges d'error van anar en concordança amb els resultats de la correlació lineal. Per tant, respecte als valors de l'HPLC, el mètode que va acumular un error menor va ser l'espectrofotomètric. En canvi, no va ser el fluorímetre conduït (*WETStar*) sinó el *PhytoFlash* qui va tenir un error mitjà menor respecte a les dades de referència. Si observem els valors de la sobreestimació i subestimació màximes aquesta diferència respecte al coeficient de correlació va ser deguda a que, en el cas del *PhytoFlash* respecte del HPLC, la subestimació és major que la del sensor del SBE19 i per tant es contraresta en part l'elevada sobreestimació.

Respecte als valors determinats per espectrofotometria, l'error relatiu dels sensors fou molt més baix (< 50 %), mentre que la subestimació de la mesura va augmentar considerablement. En aquest cas si que es compleixen els resultats que van ser observats amb la regressió lineal, i el fluorímetre *WETStar* va tenir un error menor que el *PhytoFlash*.

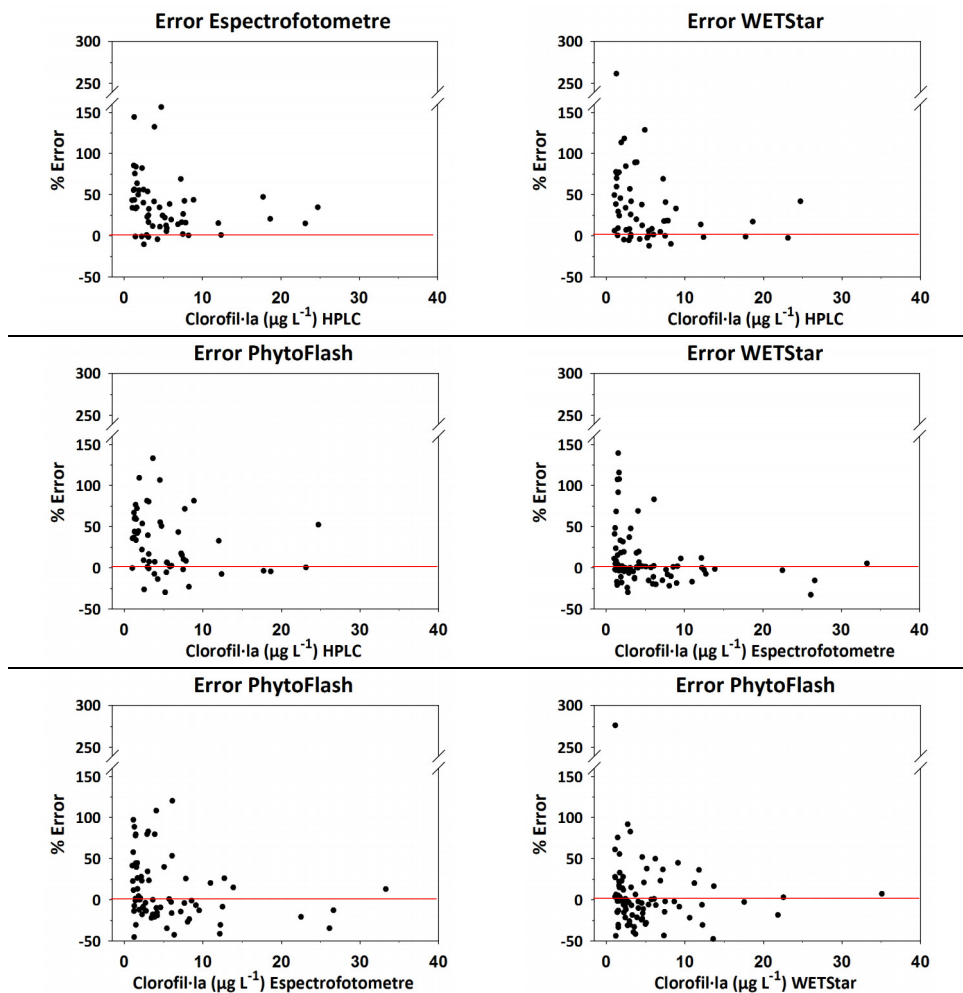
La comparació dels dos sensors de camp va ser la que menys percentatge d'error va registrar (5 %) malgrat no tenir el millor coeficient de correlació, que corresponia a la regressió entre les dades cromatogràfiques i espectrofotomètriques. A més, el percentatge de sobreestimació del *PhytoFlash* respecte del *WETStar* hauria disminuït fins al 1,9% si no s'haguera comptabilitzat la mostra de l'embassament de Margalef, de 19 metres de profunditat (fons), la qual registra una sobreestimació del 276%.



**Figura 4.4.** Percentatge d'error relatiu dels mètodes estudiats en funció de la concentració de clorofil·la a de la mostra del mètode de referència. (La línia horitzontal indica l'error 0).

Com s'ha comprovat, la sobreestimació de la concentració de clorofil·la *a* és especialment notable quan es tracta de valors baixos de la mateixa (Fig. 4.4). Així és que es va decidir calcular l'error percentual exclusivament de les mostres amb una concentració major a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  segons l'HPLC, la qual cosa significava deixar de comptabilitzar l'error de 31 mostres (35,6% del total; 17 de les quals, el 55 %, corresponen a mostres de fons). D'aquesta manera, el percentatge d'error disminueix dràsticament (Taula 4.6 i Fig. 4.5), ja que sense aquests valors la mitjana del percentatge d'error és inferior al 40% en els tres mètodes comparats respecte a l'HPLC. A més, l'error dels fluorímetres va ser molt similar a l'error del mètode espectrofotomètric, que seguia sent el més baix. D'altra banda, a diferència de l'anàlisi amb tot el conjunt de dades, en aquesta ocasió l'error del fluorímetre *WETStar* va ser menor que l'error del *PhytoFlash*.

Reproduint aquest mateix procediment però tenint com a referència el mètode espectrofotomètric, només es van eliminar 11 mostres (12,6%). En aquest cas l'error dels dos fluorímetres es va reduir acusadament fins valors al voltant del 15 % per al *PhytoFlash* i del 13% per al *WETStar*. En canvi, l'error entre els dos fluorímetres de camp no va variar, atès que només es va eliminar una mostra.

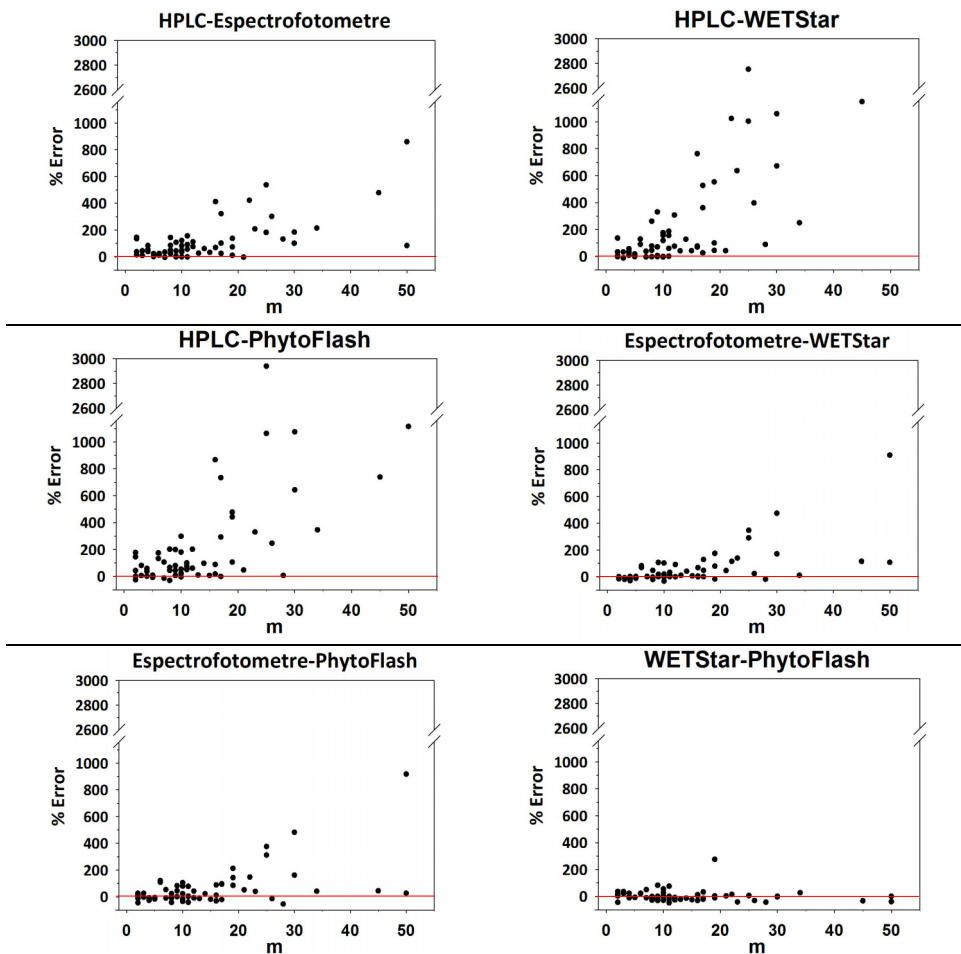


**Figura 4.5.** Percentatge d'error relatiu dels mètodes estudiats en funció de la concentració de clorofil·la a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de la mostra del mètode de referència, utilitzant únicament les mostres superiors a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . (la línia horitzontal indica l'error 0).

Pel que fa a les mostres puntuals, si ens atenem als valors de la mitjana dels percentatges d'error (Taula 4.6), observem que per a totes les comparatives establertes (exceptuant la comparació entre els dos fluorímetres), l'error ha augmentat respecte al calculat per a tot el conjunt de dades. En canvi, ha disminuït el percentatge de subestimació mitjà per a l'error del mètode espectrofotomètric respecte del mètode cromatogràfic.

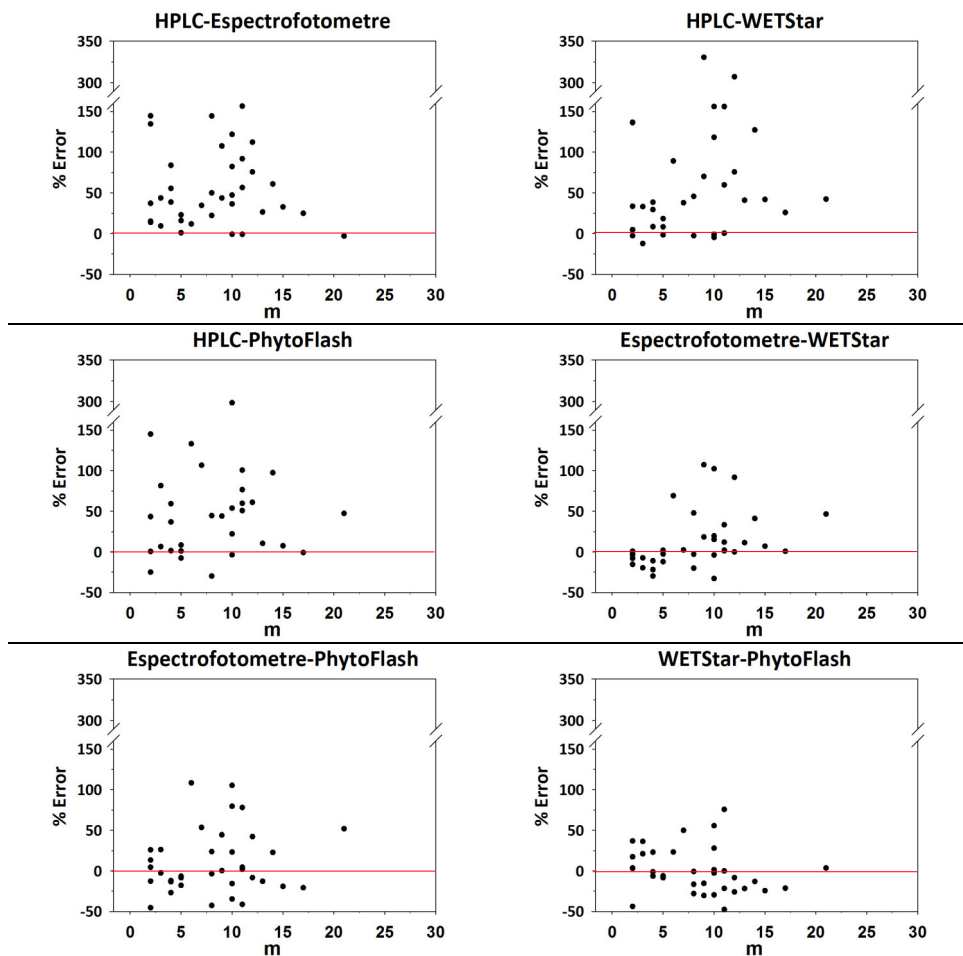


A continuació, podem observar el percentatge d'error de les mostres puntuals en funció de la profunditat a la que van ser agafades (Fig. 4.6). Si observem els gràfics, es constata que l'error augmenta amb la profunditat per a tots els gràfics excepte per a la comparació entre els dos fluorímetres, especialment amb el *PhytoFlash* que a més mostra una major sobreestimació relativa per a mostres de poca profunditat.



**Figura 4.6.** Percentatge d'error relatiu dels mètodes estudiats en funció de la profunditat (m) de la mostra puntual. (la línia horitzontal indica l'error 0).

Una vegada confirmat que l'error calculat augmenta en profunditat, es va voler comprovar si aquest error era degut majoritàriament a les mostres del fons dels embassaments, on hi ha una major possibilitat d'interferències en la determinació de la concentració de clorofil·la *a*. Per tant, es van representar els percentatges d'error relatiu per a les mostres puntuals, una vegada eliminades les dades de fons (Fig. 4.7).



**Figura 4.7.** Percentatge d'error relatiu dels mètodes estudiats en funció de la profunditat (m) de la mostra puntual després d'eliminar les mostres del fons. (la línia horitzontal indica l'error 0).

Per a les mostres puntuals de la columna d'aigua que no corresponien al fons, la mitjana d'error percentual per a totes les comparatives establertes disminueix respecte a l'error calculat per a totes les mostres puntuals. Ara bé, disminueix més o menys que l'error calculat per a les mostres amb una concentració de clorofil·la *a* major a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ?

En el cas de l'error respecte a les dades de l'HPLC, cap dels tres mètodes comparats va aconseguir un percentatge d'error menor al aconseguït amb les mostres amb una concentració de clorofil·la *a* major a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Però, mentre que per al mètode espectrofotomètric la causa ha estat que ha disminuït la mitjana del percentatge de subestimació, la qual compensava el percentatge de sobreestimació que s'ha mantés constant, per als dos fluorímetres el que ha passat és que ha augmentat el percentatge de sobreestimació. Cal destacar que en 17 de les 25 dades eliminades (el 68%), el valor de concentració de clorofil·la *a* per a l'HPLC era menor a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

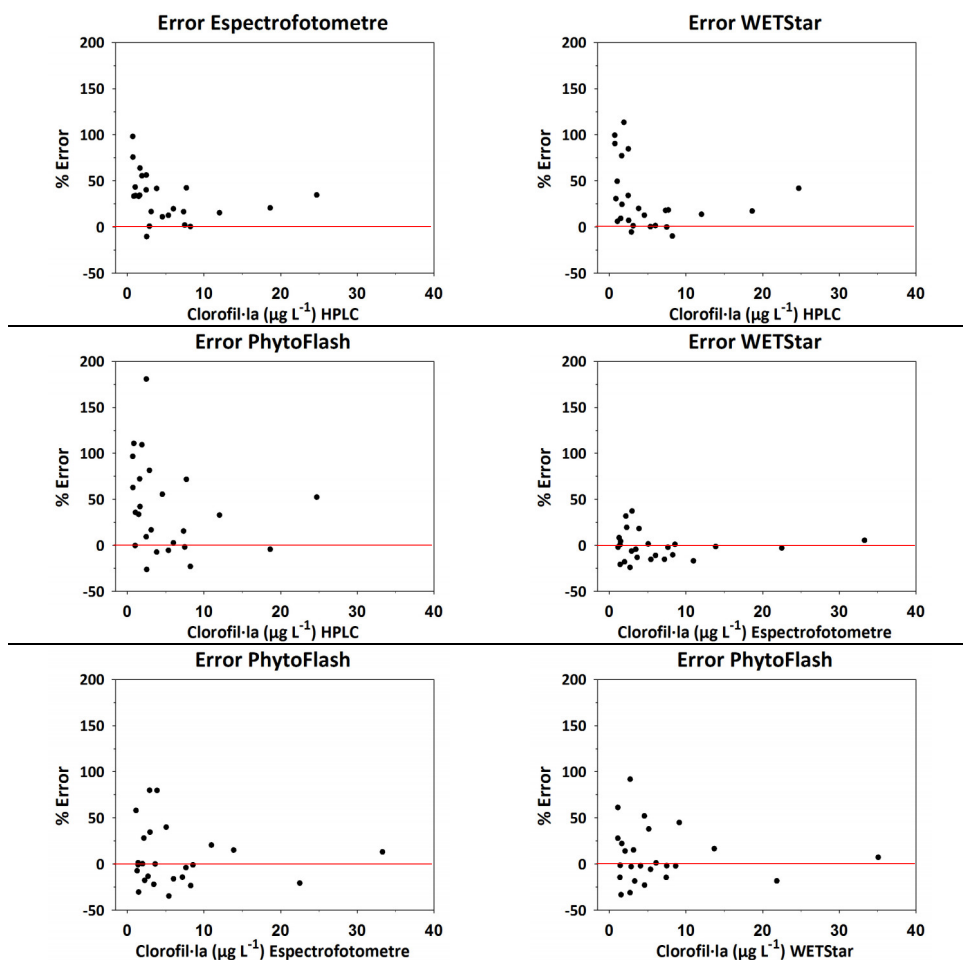
Pel contrari, respecte a les dades del mètode espectrofotomètric, el percentatge d'error relatiu dels dos fluorímetres es va reduir en disminuir la sobreestimació de les dades. És aquest l'únic cas en que el *PhytoFlash* va registrar un percentatge d'error inferior al del fluorímetre *WETStar*. Cal apuntar que en aquest cas només 7 mostres del fons dels embassaments registraven valors per davall d' $1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

En relació a la comparació dels dos fluorímetres, l'error que es deriva va ser el més baix de tots els registrats, zero.

Observant el conjunt (Fig. 4.7), és notable que el mètode espectrofotomètric tenia la tendència de sobreestimar sempre les dades, mentre que els fluorímetres (tot i que la sobreestimació és molt més elevada), van presentar errors tan positius com negatius. També es va poder distingir com el fluorímetre *WETStar*, respecte al *PhytoFlash*, presentava un error menor per a les

mostres més superficials, tant en relació al HPLC com al mètode espectrofotomètric. A més a més, es distingeix com l'error de mesura del *PhytoFlash* respecte del fluorímetre *WETStar* tendeix a sobreestimar les dades més pròximes a la superfície i a subestimar les dades més profundes.

Per finalitzar l'anàlisi de l'error dels mètodes estudiats respecte a aquells que es consideren més exactes, es van representar els gràfics amb els errors de les mostres integrades (Fig. 4.8).



**Figura 4.8.** Percentatge d'error relatiu dels mètodes estudiats en funció de la concentració de clorofil·la a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) de la mostra del mètode de referència, utilitzant únicament les mostres integrades. (la línia horitzontal indica l'error 0).

Tenint en compte la mitjana dels percentatges d'error de les mostres integrades, els valors foren els més baixos de tot l'estudi excepte per a la comparació entre el *PhytoFlash* i l'HPLC i entre els dos fluorímetres. L'error tan baix observat anava unit a la baixa presència de mostres (3) amb una concentració inferior a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

D'altra banda, agafant els resultats de l'HPLC com a referència, per primera vegada no va ser el mètode espectrofotomètric el que tenia un error més menut, sinó que va ser el fluorímetre *WETStar* el que registrà unes dades més pròximes a les de referència. Destacar en aquest sentit que amb l'espectrofotometria només es subestimava una mostra, i en canvi 5 mostres es van sobreestimar en més d'un 50 %, el mateix nombre que amb el fluorímetre *WETStar*. En quant al *PhytoFlash*, a l'haver sobreestimat 9 mostres, més d'un 50 %, el percentatge d'error va ser lleugerament superior al calculat per a les mostres amb una concentració de clorofil·la *a* inferior a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ .

De la mateixa manera que utilitzant les dades de l'HPLC com a referència, quan es van utilitzar les dades espectrofotomètriques com a valor òptim, va ser el fluorímetre *WETStar* el que va registrar un error més baix, fins i tot la mitjana del percentatge d'error va ser negativa, ja que en aquest cas subestima la majoria de mostres integrades.

Destacar que per a la comparació entre els dos fluorímetres, la mitjana dels percentatges d'error va resultar la més elevada de tots els errors calculats per a aquesta comparació.

Finalment, observades les diferències quantitatives entre els diferents mètodes estudiats per a les mostres integrades, es va passar a comprovar si aquestes es traduïen en diferències qualitatives, per a la qual cosa es van calcular els índexs d'ET i PE tant normatiu com experimental. Els resultats que deriven de l'ús dels valors de concentració de clorofil·la *a* dels quatre mètodes estudiats per al càlcul dels índexs d'estat ecològic de les masses d'aigua, ET i PE, es mostren a la taula 4.7 i 4.8 respectivament.

**Taula 4.7.** ET dels diferents embassaments estudiats en funció del mètode d'obtenció de la concentració de la clorofil·la *a*.

CODI EMB	DIFERÈNCIES EN EL ET			
	Espfotomètric	HPLC	PhytoFlash	WETStar
ALB	Oligotròfic	Oligotròfic	Oligotròfic	Oligotròfic
BAR	Oligotròfic	Oligotròfic	Oligotròfic	Oligotròfic
CAL	Oligotròfic	Oligotròfic	Oligotròfic	Oligotròfic
CAS	Oligotròfic	Ultraoligotròfic	Oligotròfic	Oligotròfic
CIU	Ultraoligotròfic	Ultraoligotròfic	Ultraoligotròfic	Ultraoligotròfic
CUE	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
EBR	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
GAL	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
GUI	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
IRA	Oligotròfic	Ultraoligotròfic	Oligotròfic	Oligotròfic
LEC	Eutròfic	Eutròfic	Eutròfic	Eutròfic
LOT	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
MAR	Mesotròfic	Oligotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
MEQ	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
MOA	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
MON	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
OLI	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
RIA	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
RIB	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
SOB	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
TER	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
TRA	Eutròfic	Mesotròfic	Eutròfic	Eutròfic
ULL	Mesotròfic	Oligotròfic	Mesotròfic	Mesotròfic
URR	Mesotròfic	Oligotròfic	Oligotròfic	Oligotròfic
VAL	Eutròfic	Eutròfic	Eutròfic	Eutròfic

**Taula 4.8.** PE experimental i normatiu dels diferents embassaments estudiats en funció del mètode d'obtenció de la concentració de la clorofil·la a.

CODI EMB	DIFERÈNCIES EN EL PE experimental				DIFERÈNCIES EN EL PE normatiu			
	Espf.	HPLC	PhytoFlash	WETStar	Espf.	HPLC	PhytoFlash	WETStar
ALB	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
BAR	Bo	Bo	Bo	Bo	Bo	Bo	Bo	Bo
CAL	Deficient	Deficient	Deficient	Deficient	Bo	Bo	Bo	Bo
CAS	Deficient	Deficient	Deficient	Deficient	Bo	Bo	Bo	Bo
CIU	Bo	Bo	Bo	Bo	Bo	Bo	Bo	Bo
CUE	Deficient	Deficient	Deficient	Deficient	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
EBR	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
GAL	Deficient	Deficient	Deficient	Deficient	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
GUI	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
IRA	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Bo	Bo	Bo	Bo
LEC	Deficient	Deficient	Deficient	Deficient	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
LOT	Deficient	Deficient	Deficient	Deficient	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
MAR	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
MEQ	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
MOA	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
MON	Deficient	Deficient	Deficient	Deficient	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
OLI	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
RIA	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
RIB	Deficient	Deficient	Deficient	Deficient	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
SOB	Deficient	Deficient	Deficient	Deficient	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
TER	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
TRA	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
ULL	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
URR	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat
VAL	Dolent	Dolent	Dolent	Dolent	Moderat	Moderat	Moderat	Moderat

Com a resultat de l'aplicació de les fórmules de determinació de l'ET amb els valors de les mostres integrades, es van obtenir uns resultats de qualitat on es van apreciar diferències en l'estat final d'alguns embassaments. Degut als valors més baixos de concentració de clorofil·la a determinats per l'HPLC, 6 embassaments (24% del total) van millorar el seu estat respecte als càlculs fets a partir de les concentracions obtingudes mitjançant el mètode

espectrofotomètric. Mentre que els sensors fluorimètrics (que sobreestimen més la concentració de clorofil·la *a*), contràriament al que podria esperar-se, milloraven un embassament respecte al mètode espectrofotomètric, coincidint d'aquesta manera amb el resultat del mètode cromatogràfic, i per tant divergint d'aquest en 5 embassaments (20% dels casos).

En canvi, si ens fixem en els resultats dels potencials ecològics (normatiu i experimental), es va obtenir que el PE final (en les dos formes de càlcul), no va registrar diferències en la qualitat final dels embassaments. No obstant això, i sabent que el PE es calcula amb la combinació d'un indicador biològic i d'un fisicoquímic, es van comparar els resultats dels indicadors biològics. Així es va trobar que, en el PE normatiu, les diferències en la concentració de clorofil·la *a* van modificar l'indicador biològic de dos embassaments (Margalef i Gallipué), tot i que el pes de l'indicador fisicoquímic no va permetre que aquesta diferència s'observés en el PE final. Concretament, a l'embassament de Margalef, el valor del mètode cromatogràfic va millorar l'indicador biològic de bo a màxim potencial respecte als altres mètodes, mentre que a l'embassament de Gallipué, el valor del fluorímetre de camp (*PhytoFlash*) va empitjorar l'indicador biològic de màxim potencial a bo.

## DISCUSSIÓ

Els embassaments de la Confederació Hidrogràfica de l'Ebre generalment tenen una baixa concentració de clorofil·la *a*, tot i que en aquest estudi trobem representació de quasi tots els rangs de l'escala tròfica, ja que la gran majoria d'embassaments té concentracions de clorofil·la *a* d'un estat mesotròfic o més bo, molt pocs eutròfics i cap hipereutròfic.



Els valors de concentració de clorofil·la *a* més baixos van ser aquells que es van obtenir amb el mètode cromatogràfic, resultats que coincideixen amb les conclusions de Meyns *et al.* (1994), que assenyalen que l'HPLC proporciona baixes concentracions de clorofil·la *a* com a conseqüència de la separació dels alòmers i altres derivats de la clorofil·la durant el propi procés metodològic.

D'altra banda, les concentracions donades pels sensors fluorimètrics van ser les més elevades, especialment les del *PhytoFlash*, resultats també obtinguts en diversos estudis anteriors (e. g. Gowen *et al.*, 1983; Trees *et al.*, 1985; La-Giraudiere, 1987; Brunet *et al.*, 1992; Sigleo *et al.*, 2000; Dos Santos *et al.*, 2003).

Els mètodes relacionats més significativament van resultar ser l'HPLC i el mètode espectrofotomètric amb un coeficient de correlació de 0,978, valor molt similar a l'obtingut per Jodłowska & Latala (2011) en la seua comparació, i que va ser de 0,970.

Tanmateix, la relació entre els resultats dels mètodes emprats és estadísticament significativa, no essent la diferència entre els resultats suficientment gran com per no considerar que mesuren dins del mateix rang de concentració de clorofil·la *a*. Per tant, les conversions *in situ* de fluorimetria en concentració de clorofil·la *a* són bones estimacions, però hem de ser conscients de l'existència de problemes generals associats amb els mesuraments de fluorescència *in situ* i *in vivo*, com són principalment l'efecte de la radiació, la no adaptació a la foscor, la disponibilitat de nutrients i altres factors (Gregor *et al.*, 2005).

Així i tot, la sobreestimació dels altres tres mètodes estudiats respecte dels resultats del mètode cromatogràfic ha quedat demostrada, sobretot pel que fa als resultats dels sensors fluorimètrics, sobreestimació que s'incrementa moltíssim en mostres amb baixes concentracions de clorofil·la *a*, ja que

l'eliminació dels valors més baixos de clorofil·la va reduir els grans percentatges de sobreestimació (Taula 4.6). Aquests resultats coincideixen amb els de Gregor *et al.* (2005), que indicaven la presència de discrepàncies i problemes tan sols en el cas de concentracions de clorofil·la *a* molt baixes en els embassaments oligotròfics.

La provada sobreestimació de la concentració de clorofil·la *a* en profunditat, estimada mitjançant fluorímetres de camp, pot ser conseqüència de la major presència de productes de degradació de la clorofil·la que van sedimentant, i al CDOM que s'acumula en el fons, ja que tenen característiques de fluorescència semblants. També pot ser-ho per la presència de SS, donat que dispersen la llum d'excitació dels díodes i la resposta de fluorescència de les cèl·lules (Gregor & Maršálek, 2004).

Els resultats han demostrat que el *PhytoFlash* sobreestima més que el *WETStar* les mostres més superficials i les mostres integrades. Això evidencia que la tapa protectora del *PhytoFlash* per minimitzar la interferència de la llum ambiental en les mesures més superficials no és efectiva.

Aquesta variabilitat determinada en la relació entre les tres metodologies està influenciada per diversos factors, comprenent: aspectes metodològics (l'extracció i la presa de mostres a la profunditat exacta), presència de substàncies amb les mateixes característiques de fluorescència que la clorofil·la *a* i errors en el calibratge dels aparells.

Així, es concreta que la quantificació de l'error dels mètodes estudiats indica que l'elecció del mètode haurà d'estar supeditada a la finalitat de l'estudi. En aquest sentit, per a l'obtenció de dades de concentració de clorofil·la *a* per al càlcul d'índexs de qualitat utilitzats, és suficient amb dades de concentració fins al límit de la zona fòtica. Per tant, amb els resultats que s'han obtingut en el present estudi es recomana l'ús de la fluorimetria de camp per la seua eficiència

i volum d'informació, ja que a més de la concentració de clorofil·la *a* de la zona fòtica, podem determinar on es troba el màxim de concentració de clorofil·la *a* del perfil vertical, el que ens serviria per a adaptar la gestió hídrica a les condicions de l'embassament i millorar la seua qualitat. Gens recomanable seria però, si les concentracions de clorofil·la *a* foren molt baixes o ens interessen dades del fons o d'ecosistemes on hi ha una forta presència de SS i/o CDOM.

Respecte a les baixes concentracions de clorofil·la *a* obtingudes a partir de l'HPLC és interessant indicar que modifiquen en gran mesura (un 24 %) els resultats de l'índex d'ET. De manera que, l'ús d'aquest mètode en la determinació de la concentració de clorofil·la *a* per al càlcul de la qualitat de les masses d'aigua proporcionaria resultats més favorables en termes de qualitat que amb l'ús de qualsevol dels altres dos mètodes.

D'altra banda, pel que fa als resultats dels índexs de PE (tant normatiu com experimental) han resultat ser els mateixos, independentment del mètode de determinació de la concentració de clorofil·la *a* utilitzat. Per tant, en aquest sentit pot dir-se que no hi ha problemes d'aplicabilitat.

L'existència o absència de diferències en els resultats finals de qualitat de l'aigua, indica que uns índexs donen més pes al valor de concentració de clorofil·la *a* que altres. En aquest sentit, en el càlcul de l'ET la concentració de clorofil·la *a* té una importància major, ja que només es consideren 4 paràmetres. Mentre que en el còmput dels índexs de PE aquesta importància es dilueix, degut a que a més d'utilitzar 4 paràmetres biològics per al PE normatiu i 8 per a l'experimental, el resultat final està condicionat per l'indicador fisicoquímic calculat amb 3 variables ( $O_2$ ,  $Z_{DS}$  i fòsfor total). Per tant, a l'hora d'elegir un índex de qualitat per a un estudi s'haurà de saber quin mètode s'utilitzarà per al càlcul de la concentració de clorofil·la *a*.

Generalment per a l'elaboració dels índexs es calcula la concentració de clorofil·la *a* mitjançant el mètode espectrofotomètric, però el mètode a utilitzar no s'estableix de manera rigorosa. Amb la qual cosa, si es calcula la concentració de clorofil·la *a* amb l'HPLC els resultats milloren en qualitat. Per tant, en aquest cas s'haurien de sumar els elements de degradació de la clorofil·la (alòmers, epímers, feofitines i feofòrbids) que absorbeixen a la mateixa longitud d'ona, ja que interfereixen en els altres mètodes, i en definitiva repercuteixen en la qualitat de l'aigua (conferint-li un mal aspecte). D'altra banda, si l'únic mètode fiable i recomanat per detectar pigments és l'HPLC (Jeffrey *et al.*, 1997), al proporcionar mesures més baixes i més exactes, pot ser caldria canviar els valors de delimitació dels canvis d'estat ecològic per a utilitzar aquesta metodologia.

Una vegada observades les diferències en l'aplicació dels índexs, parlarem en termes d'eficàcia i eficiència. Pel que fa a l'eficàcia, els tres mètodes ens proporcionen valors de concentració de clorofil·la *a*, però és l'HPLC qui proporciona els valors més acurats. No obstant això, també és el mètode més costós, lent i requereix tècnics especialitzats. La informació obtinguda amb aquest mètode pot ser important quan és necessària la separació de tots els pigments de la mostra, com per exemple per a caracteritzar determinats grups específics de les comunitats fitoplanctòniques, independentment de possibles resultats d'observació i recomptes microscòpics.

En canvi, en quant a l'eficiència, els nostres resultats indiquen que el mètode més eficient va ser el fluorimètric, conduït i amb sensor de profunditat, ja que tot i que va proporcionar concentracions de clorofil·la *a* sobreestimades, també va ser el més ràpid, el que més informació va recopilar i el que va requerir menor volum i manipulació de la mostra en relació a la quantitat de dades obtingudes.

En concret, en referència als termes econòmics, cal tenir en compte quin és l'estudi que es vol a dur a terme. En la pràctica rutinària d'anàlisis de seguiment puntual per al control de la qualitat s'han de dur a terme moltes anàlisis durant un període de temps reduït, volent-se obtenir la màxima informació i que a més siga adequada per a l'aplicació d'índexs de qualitat. En aquest sentit les dades més importants són les de la zona fòtica. Per consegüent, i a la vista dels resultats del present estudi, podem assenyalar que els fluorímetres submergibles presenten un avanç considerable i avantatges sobre les altres tècniques i estratègies de mostreig.

Per tant, coincidint amb les conclusions de Gregor *et al.*, (2005), l'espectrofluorimetria *in situ* sembla molt útil per a la gestió de l'aigua, i particularment avantatjós en el control rutinari de la qualitat de l'aigua on els anàlisis microscòpics detallats no són, en principi, necessaris. Sent és més útil determinar amb precisió on es presenten canvis en la concentració de clorofil·la *a* dins de la columna d'aigua i, si cal, triar posteriorment l'estratègia de mostreig puntual més adequada. Però ha de tenir-se en compte que aquesta afirmació no seria vàlida per a masses d'aigua oligotròfiques o ultraoligotròfiques, situació on sols l'anàlisi acurat mitjançant el mètode cromatogràfic ens pot proporcionar uns resultats fidels a la realitat.

En conclusió, existeixen molts estudis amb la finalitat de comparar mètodes de quantificació de la concentració de clorofil·la *a* degut a la importància d'aquesta variable en l'estudi dels ecosistemes aquàtics, però cap d'aquests treballs han aprofundit en comprovar com influeixen les diferències en la quantificació a l'hora d'aplicar índexs de qualitat ecològica. Tanmateix, això no ha d'interpretar-se com una validació de cap dels mètodes, perquè cap d'ells està lliure d'error, tal com demostra el present estudi per als embassaments de la CHE.

# 5. FLUORESCÈNCIA DEL CDOM COM A APROXIMACIÓ A LA CONCENTRACIÓ DE DOC EN EMBASSAMENTS I VARIABLES QUE HI INFLUEIXEN

---

## INTRODUCCIÓ

A les aigües lacustres, els majors reservoris de carboni es troben generalment com a constituents dissolts, tant orgànics, (carboni orgànic dissolt, DOC per les seues sigles en anglès), com inorgànics (DIC). El DOC és, en gran mesura, una amalgama sense caracteritzar de centenars de compostos individuals, amb pesos moleculars que varien des dels hidrats de carboni simples fins les molècules altament complexes de diferent aromaticitat (Likens, 2010).

L'origen de la matèria orgànica autòctona prové de l'alliberament extracel·lular de DOC per les algues fitoplanctòniques vives i senescents, les algues litorals i els macròfits. La descomposició d'aquests compostos orgànics excretats, en gran mesura làbils, sovint és molt ràpida (<48 h) (Wetzel, 2001). Però, la majoria (aproximadament el 90 %) del carboni orgànic al·lòcton entra als llacs dissolt, mentre que la part particulada està composta principalment de detritus vegetal terrestre i material del sòl (Sinsabaugh & Findlay, 2003; Likens, 2010). Per tant, les variacions en les entrades al·lòctones són més importants que les variacions en els processos de producció o pèrdua en el llac com a control a gran escala dels patrons del DOC del llac (Sinsabaugh & Findlay,

2003). I en alguns llacs, especialment als embassaments, les entrades de fonts puntuals de DOC, com l'afluència dels rius rics amb DOC, causarien grans variacions horitzontals dins de la conca i fluctuacions temporals irregulars (Wetzel, 2001).

Quan aquesta matèria orgànica d'origen vegetal es descompon, a terra o a un cos d'aigua, la major part ho fa per l'acció microbiana en qüestió de dies o setmanes, donant com a resultat diòxid de carboni i formes inorgàniques de nitrogen, sofre i fòsfor. Al llarg del procés de descomposició es forma, però, un grup complex de compostos coneguts vagament com «substàncies húmiques». Aquestes es consideren el principal component del DOC, constituint una barreja d'àcids fúlvics, àcids húmics, i humines, i que són el resultat de la descomposició de material vegetal (principalment cel·lulosa i lignina) d'origen tant autòcton com al·lòcton (Lampert & Sommer, 2007) conformant el 70-80% de la matèria orgànica de l'aigua i dels sòls (Wetzel, 2001).

És a partir d'aquestes substàncies húmiques que deriva la matèria orgànica dissolta de color groc en les aigües continentals i marines (Kirk, 2011), sent el component més important de la matèria orgànica dissolta cromofòrica (CDOM, per les seues sigles en anglès) (Vähätalo & Wetzel, 2004), on cromofòric és un terme per a designar que són estructures moleculars que absorbeixen la llum. Quan els compostos húmics absorbeixen la radiació solar >290 nm, es produeixen reaccions fotoquímiques que poden modificar els compostos i fer-los més biodisponibles per als bacteris o, en alguns casos, degradar-los completament a CO<sub>2</sub> (Wetzel, 2001).

Les característiques del CDOM fan que aquest compost jugue un paper essencial en diversos processos importants a les aigües superficials. Així, absorbeix fortament la llum en l'UV, limitant la penetració de la radiació UVB (biològicament nociva a les aigües superficials) protegint així el fitoplàncton i altra biota (Blough & Green, 1995; Blough & Zepp, 1990; Ayoub *et al.*, 2012).

Altrament, baix certes condicions, els organismes aquàtics poden resultar perjudicats per espècies d'oxigen reactives produïdes fotoquímicament a partir del CDOM (Blough & Zepp 1995). A més a més, segons l'energia de l'estat electrònic de la molècula així com pel seu nivell intermedi vibracional o rotacional (Ferrari *et al.*, 1996), l'absorció de llum pel CDOM pot estendre's al règim de longitud d'ona visible i reduir la quantitat i la qualitat de la radiació fotosintèticament activa disponible per al fitoplàncton, disminuint així la productivitat primària i afectant a l'estructura de l'ecosistema (Bidigare *et al.*, 1993).

Per tant, les substàncies húmiques constitueixen una part important del CDOM i són un dels compostos principals del DOC total. D'aquesta manera, si la matèria orgànica dissolta (DOM) en els llacs es compon en gran part de substàncies húmiques acolorides, que s'importen principalment dels voltants terrestres dels llacs, significa que la concentració de CDOM en general es correlaciona estretament amb la concentració total de DOC (Juday & Birge, 1933; Birge & Juday, 1934; Tranvik, 1990; Kallio, 1999). Aquesta vinculació està controlada per una combinació de factors ambientals, com ara el processament diagenètic (fotodegradació i biodegradació), la productivitat biològica (productivitat primària planctònica) i la hidrologia (barreja dels derivats finals) (Yamashita *et al.*, 2010).

La mesura d'aquestes substàncies pot resultar més o menys complexa. Per a l'anàlisi del DOC ha d'utilitzar-se un analitzador de carboni, que implica un desplaçament de la mostra al laboratori i la seua adequada conservació. En canvi per a la mesura del CDOM en aigües naturals, tot i que tradicionalment ha estat quantificada utilitzant l'espectroscòpia d'absorció, també s'utilitza l'espectroscòpia de fluorescència, que té més sensibilitat (Duursma, 1972; Coble *et al.*, 1990; Blough & Del Vecchio, 2002). Des de principis de 1990, la Matriu Espectroscòpia Excitació-Emissió (EEMS) ha permès els mesuraments



de fluorescència a través d'un rang de longituds d'ona d'excitació i emissió, presentant-los com una imatge d'intensitat de fluorescència en tres dimensions (Coble *et al.*, 1990; Coble, 1996). Això va resultar en un augment significatiu en la resolució òptica sobre els espectres d'absorció, permetent la diferenciació de substàncies que absorbeixen a la mateixa longitud d'ona però que emeten a regions espectrals diferents (Murphy *et al.*, 2007).

D'aquesta manera, el CDOM pot mesurar-se utilitzant tant la fluorescència com l'espectrometria d'absorció (*e. g.*, Green & Blough, 1994; Rochelle-Newall & Fisher, 2002). Per mesurar la fluorescència, la mostra s'excita amb llum de l'UV pròxim, normalment 355 o 370 nm, i el CDOM emet fluorescència amb un pic molt ampli en la regió blava. La intensitat d'aquesta fluorescència es troba altament correlacionada amb l'absorció del CDOM en les aigües naturals, i pot ser usada com una forma alternativa de mesurar el CDOM, ja siga a l'aigua, usant un fluorímetre submergible, o de forma remota per l'excitació de la fluorescència mitjançant un làser aerotransportat (Kirk *et al.*, 2011). Per tant, la fluorescència pot mesurar-se més ràpidament i amb més precisió que l'absorció. Els mesuraments són possibles fins i tot en aigües molt clares i no estan subjectes a la interferència de la dispersió elàstica de la llum per les partícules, que poden distorsionar les dades d'absorció. I, a diferència de l'absorbància, la fluorescència és adaptable a la monitorització contínua (Hoge & Swift 1981, 1986). Amb aquests avantatges, en cas d'haver una forta correlació entre CDOM i DOC, la quantitat de DOC podria estimar-se mitjançant l'ús de satèl·lits (Kutser *et al.*, 2005).

Les mesures *in situ* i de teledetecció de les propietats òptiques del CDOM són relativament fàcils de realitzar, cosa que fa molt atractiu l'aprofitament de la fluorescència del CDOM com a substitut de la concentració de DOC (Kowalczuk *et al.*, 2010). No obstant això, aquesta estimació pot fer-se tan sols si existeix una relació constant entre CDOM i DOC, i es coneix per a

unes regions i estacions determinades (Hochman *et al.*, 1994, 1995; Hoge *et al.*, 1995). Desafortunadament, aquesta relació és molt variable entre diferents regions i estacions (Ferrari *et al.*, 1996; Nelson *et al.*, 1998; Vodacek *et al.*, 1997; Del Castillo *et al.*, 2000), i a sobre diversos processos poden produir canvis en aquesta relació, com la fotodegradació (Vodacek *et al.*, 1997) i l'activitat microbiana (Nelson *et al.*, 1998). Els mecanismes necessaris per al control d'aquesta relació són encara poc coneguts.

Altrament, el cicle de la matèria orgànica dissolta també és clau en els models climàtics globals però encara és un element poc desenvolupat. Les millores en els models climàtics globals i la seua validació, depenen d'una alta resolució espacial i temporal de les dades de concentració de DOC obtingudes en camp. Així que, si les propietats òptiques del CDOM, com ara absorbància i fluorescència, es poden utilitzar com a traçadors del DOC mitjançant la identificació de les relacions entre les concentracions de CDOM i les concentracions del DOC, es podria augmentar la resolució espacial i temporal de les mesures de camp de la distribució del DOC, la qual cosa contribueix a una millor comprensió del cicle global del carboni (Kowalczyk *et al.*, 2010).

El cicle del carboni als ecosistemes fluvials està impulsat per la interacció dels usos del sòl de la conca, la seua morfologia i l'activitat microbiana (Williams *et al.*, 2010), sent aquests tres processos els que determinen la quantitat i qualitat del DOM als rierols. L'ús del sòl influeix en la quantitat de matèria orgànica i inorgànica terrestre introduïda als ecosistemes fluvials, així com en la producció de DOM autòcton i en l'exportació cíclica als llacs, estuaris i oceans (Baker & Spencer, 2004; Wiegner & Seitzinger, 2004; Wilson & Xenopoulos, 2009; Williams *et al.*, 2010).

L'eliminació d'aquesta matèria orgànica en un llac està relacionada amb l'activitat microbiana, la radiació solar (*e. g.*, en l'experiment de Vähätalo i Wetzel (2004) durant 70 dies d'exposició, la radiació solar va descompondre el

96% del CDOM de l'aigua dolça, però només el 41% de DOC) i el temps de retenció hidràulica. La major part de la matèria orgànica en la columna d'aigua normalment es troba dissolta o en forma col·loïdal, és a dir, que no es diposita descendint al sediment per gravetat, quedant-se suspesa a l'aigua sempre que el temps de retenció hidràulica de la massa d'aigua ho permeta, o bé fins que es mineralitza o es transforma en forma de partícules que poden enfonsar-se fora de la columna d'aigua (Likens, 2010). D'aquesta manera, és el temps de residència de l'aigua qui juga un paper clau en la limitació del grau de processament del DOC aquàtic, independentment del mecanisme (Stanley *et al.*, 2012).

Actualment, la generalitzada reenginyeria dels canals dels rius ha alterat el temps de residència hidràulica de les xarxes fluvials i açò ha canviat el temps disponible per a diferents processos d'influir en la quantitat o la forma del DOC als sistemes fluvials (Stanley *et al.*, 2012). Més notablement, la construcció d'embassaments ha augmentat el temps de residència de l'aigua d'escorrentia, i per tant ha augmentat la proporció de la càrrega de DOC metabolitzat pels sistemes aquàtics continentals (Cole *et al.*, 2007). El temps de l'escorrentia continental mundial fins a la desembocadura dels rius s'ha ampliat en una mitjana de 31 a 58 dies, augmentant més del doble per a Amèrica del Nord, Europa, Àsia, Àfrica i Austràlia/Oceania (Vörösmarty *et al.*, 1997). Això explica que els grans llacs generalment tinguen concentracions més baixes de CDOM a causa de les relacions de drenatge en general més baixes i temps de retenció d'aigua més llargs, cosa que implica una major degradació del CDOM importat al llac i una major proporció de DOM descolorit derivat del fitoplàncton (Curtis, 1998).

Malgrat la seua importància per al flux dels processos, les activitats de restauració i de gestió poques vegades incorporen el DOC com un important criteri de gestió (Stanley *et al.*, 2012), tot i que de la presència de DOC en

L'aigua poden derivar-se problemes greus, ja que de la cloració d'aigua rica en DOC es formen com a resultat subproductes clorats cancerígens (Magnus *et al.*, 1999; McDonald & Komulainen, 2005). A més, s'ha demostrat que el DOC té efectes similars a les hormones en els vertebrats (Steinberg *et al.*, 2004). I actualment, amb l'escalfament del clima, els escenaris climàtics indiquen un probable augment de la quantitat de precipitació en les latituds del nord, arribant així més DOC als llacs. Per tant, és molt important mapar el contingut de carboni dels llacs utilitzats com a recurs d'aigua potable per a les necessitats humanes, per tal de ser capaços de reaccionar d'una manera adequada als canvis de l'entorn dels llacs (Kutser, 2012).

L'objectiu del present treball és buscar una relació entre la concentració de carboni orgànic dissolt i la matèria orgànica dissolta cromofòrica per a una regió (conca hidrogràfica del riu Ebre) i una estació (període estival) determinades, així com poder definir les condicions en les que la relació entre el CDOM i el DOC és més significativa. De manera que, trobada aquesta relació, seria possible calcular el DOC amb la fluorescència del CDOM, ja siga des de sensors *in situ* o satel·litaris, amb el conseqüent augment de la resolució espacial i temporal de l'adquisició de dades. Així estarem facilitant el seu ús per a la gestió de la qualitat de l'aigua.

## METODOLOGIA

El treball de camp es va desenvolupar durant els períodes estivals dels anys compresos entre 2011 i 2013. Posteriorment es va analitzar la relació CDOM-DOC amb un total de 86 mostres integrades i 221 mostres puntuals, (Taula 5.1).

*Taula 5.1. Mostres emprades en el present estudi.*

	Integrades	Puntuals	Total
2011	26	75	101
2012	25	61	86
2013	35/32*	85	120/117*
Total	86/83*	221	307/304*

\*Nota: En 3 embassaments no va ser possible utilitzar el fluorímetre *in situ*, per la poca profunditat o pel mal accés a la massa d'aigua.

Una vegada presa la mostra integrada, obtinguts els perfils verticals amb la sonda multiparamètrica SBE19 i agafades les mostres puntuals, com s'ha descrit a la metodologia general, es va procedir a l'anàlisi de les mostres per a determinar les concentracions de DOC i CDOM. Per als anàlisis de la concentració de DOC i CDOM en laboratori, es va fer ús de l'aigua filtrada amb un filtre tipus Whatman GF/F (0,4-0,6 µm de porus), emprant l'aigua filtrada per a l'obtenció de la concentració de clorofil·la *a* per espectrofotometria. L'aigua filtrada es va emmagatzemar en botelles Nalgene® de 125 mL, conservades en obscuritat i refrigerades (4 °C) fins al moment de l'anàlisi, realitzat sempre abans de 7 dies des de la presa de la mostra.

## **Analitzador de carboni**

Les mesures del DOC es van dur a terme per mitjà d'una tècnica d'oxidació catalítica d'alta temperatura, fent servir un Shimadzu TOC-V CSN.

Per a l'anàlisi es van fer servir 20 mL de mostra a temperatura ambient dins de vials de 24 mL de Shimadzu, per a l'alimentador automàtic ASI-V. L'analitzador incorpora un sistema de dilució automàtica de les mostres que superen la corba patró. Quan agafa el volum adient de mostra, normalment 2 mL, afegeix el 2 % d'àcid clorhídric 2 M per acidificar la mostra fins a un pH entre 2 i 3. Tot seguit es purga amb un corrent d'oxigen durant 3 minuts per a eliminar el carboni inorgànic, abans de l'oxidació catalítica d'alta temperatura. Finalment, un volum d'entre 15 i 50  $\mu\text{L}$  de la mostra s'injecten al tub de combustió, ple d'un catalitzador TOC estàndard i recobert de platí, i s'oxida a 680 °C. El  $\text{CO}_2$  que es forma s'analitza amb un detector d'infrarojos no dispersiu (NDIR). Els mesuraments es realitzen per triplicat per a obtenir un coeficient de variació en l'instrument  $< 2 \%$  i una desviació estàndard de 0,1. Les concentracions de DOC es van calcular d'acord amb Thomas *et al.* (1995) utilitzant aigua Milli-Q com a blanc i una dissolució de ftalat potàssic de hidrogen com a estàndard per a la corba de calibratge.

### *Recta de calibrat*

Es van pesar exactament  $2,1254 \pm 0,0001$  g de  $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$ , prèviament secat a 180 °C i refrescat al dessecador, i a continuació es va diluir en 1 L d'aigua Milli-Q. La solució així preparada té una concentració de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de carboni, nombrada com a estàndard o patró de carboni total (CT) es va emmagatzemar en un recipient de vidre àmbar degudament segellat. A partir de la solució de CT es van preparar una sèrie de dilucions per a elaborar la corba de calibrat en un rang de 2 a  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Aquesta corba es va utilitzar per a quantificar el carboni orgànic no purgable als diferents assajos d'optimització

del temps de purga i relació de HCl. De la mateixa manera es va elaborar la corba de calibrat amb la que es va validar el mètode. Per a la validació es va preparar una solució intermèdia de 100 mg L<sup>-1</sup> de C que es va emmagatzemar en un envàs de vidre àmbar i es va utilitzar per a preparar els estàndards.

### **Fluorimetria**

Per a la mesura del CDOM es va utilitzar l'espectroscòpia de fluorescència, tant *in situ* com *ex situ*. Per a les mesures en camp es va utilitzar el fluorímetre CDOM WETStar, sensor intern connectat a la sonda multiparamètrica SBE19, i per als anàlisis al laboratori es va emprar un espectrofotòmetre de fluorescència Hitachi F-7000.

#### *Fluorímetre de camp*

El sensor utilitzat va ser un CDOM WETStar (S/N WSCD-1119) connectat a una sonda multiparamètrica SBE19 (amb altres set complements), que utilitza una bomba de flux per fer passar l'aigua pels diferents sensors interns i que fa lectures cada 0,5 segons.

Aquest sensor funciona amb dos LEDs UV que emeten a una longitud d'ona de 370 nm per a excitar la mostra i fer que emeta llum. Un fotodiode situat de forma perpendicular i formant un angle de 90° respecte de l'eix del LED, mesura la llum emesa pel volum de la mostra a una longitud d'ona de 460 nm. El volum mostral és d'aproximadament 0,25 cm<sup>3</sup> (la secció del tub de quars on es produeix la intersecció entre l'emissor i el detector). S'utilitza un factor d'escala, determinat per WET Labs, per a convertir la fluorescència rebuda per l'instrument (volts) en concentració de CDOM. Aquest determina la concentració de CDOM dins del rang 0 - 250 ppb QSE (equivalents de sulfat de quinina), amb una sensibilitat de 0,1 QSE.

El par d'excitació/emissió d'aquest sensor correspon al Pic C de la EEMS, que està relacionat amb la presència de substàncies húmiques a l'aigua d'origen terrestre, antròpic o agrícola (Coble, 2007).

#### *Fluorímetre de laboratori*

Les mostres d'aigua filtrada guardades al frigorífic es van temperar, i una vegada havien assolit la temperatura ambient van ser mesurades. Per a l'obtenció de la EEMS, es varen emprar un espectrofotòmetre de fluorescència Hitachi F-7000 i una cel·la d'1 cm de quars, que es va rentar successivament amb aigua MQ entre mostres.

Els espectres de CDOM es van mesurar amb un llum de xenó de 150 W i 700 volts PMT, és a dir, de tensió al fotomultiplicador. Els rangs d'escaneig van ser d'entre 240-450 nm per l'excitació i de 240-600 nm per a l'emissió. Les lectures es van recollir a intervals de 5 nm per a l'excitació i 2 nm de longitud d'ona per a l'emissió, usant una velocitat d'escaneig de  $12.000 \text{ nm min}^{-1}$ . Les amplades de pas de banda eren de 5 nm per ambdós, excitació i emissió, amb un temps d'integració de 0.01s.

Per a eliminar els pics de dispersió Raman de l'aigua, es va restar un blanc d'aigua Milli-Q de l'espectre EEMS. La correcció dels espectres per la resposta instrumental consistia en el calibrat de l'excitació i l'emissió. En primer lloc, l'excitació es va calibrar utilitzant Rodamina B com a estàndard (comptador quàntic), amb un filtre roig esmerilat per un sol costat en el mode d'escaneig de l'excitació. En segon lloc, el calibratge de l'emissió es va dur a terme amb un difusor en el mode d'escaneig sincrònic. Els espectres d'excitació i emissió obtinguts en el rang de 240 a 600 nm es van aplicar internament a l'instrument (a través del software FL Solucions 2.1) per corregir els espectres posteriors.



El valor de CDOM es va obtenir del tall entre l'excitació a 370 nm i l'emissió a 460 nm, per a poder comparar els resultats de l'espectrofotòmetre de fluorescència amb els valors adquirits pel SBE19.

### *Calibrat*

La gran majoria d'estudis que utilitzen la fluorimetria per a obtenir la concentració de CDOM utilitzen, com a unitats de mesura, la fluorescència transformada en unitats normalitzades o estandarditzades de fluorescència (NFIU) i en unitats equivalents de sulfat de quinina (QSE), referides a la fluorescència emesa per la concentració d'una mostra patró d'un material estàndard de fluorescència, el sulfat de quinina (SQ) (Velapoldi & Mielenz, 1979).

Molts treballs publicats fins al moment, demostren que 1 NFIU (unitat de fluorescència normalitzada) és igual a 1  $\mu\text{g L}^{-1}$  de SQ (Hoge *et al.*, 1993; Ferrari & Dowell, 1998; Rochelle-Newall & Fisher, 2002; Rochelle-Newall *et al.*, 2014). Nosaltres no poguerem comprovar aquesta relació per a totes les concentracions patró mesurades, i vam decidir treballar en unitats QSE a fi de facilitar la comparació del conjunt de les dades dels dos fluorímetres. Per tant, la intensitat de fluorescència de les concentracions de CDOM es va convertir en ppb de QSE basant-se en el mesurament de la intensitat de fluorescència d'una dilució seriada de sulfat de quinina dihidrat (Coble *et al.*, 1998).

El calibratge dels dos fluorímetres es va realitzar mitjançant sulfat de quinina dihidrat ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ ) $\cdot 2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Amb el SQ es va preparar una solució patró d'una concentració de 3  $\text{mg L}^{-1}$  SQ. Per a la qual cosa, es van pesar exactament 1,5 g de SQ i es van diluir en 500 mL aigua Milli-Q, mentre que per ajudar a la dilució es van afegir 1,5 mL d'un àcid dèbil,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N. A partir d'aquesta solució mare, es va elaborar la corba de calibratge en un rang de 10 a 300 ppb QSE. Posteriorment es va aplicar als valors de fluorescència la

formula de la pendent de la recta derivada de l'ajust entre els valors de fluorescència mesurats i les concentracions dels patrons de SQ.

### **Relació entre DOC i CDOM**

Una vegada comprovada la distribució normal, amb un nivell de significança del 95%, de les concentracions de DOC i CDOM obtingudes amb els dos fluorímetres emprats, es va determinar el seu nivell de correlació lineal tant entre els dos fluorímetres com entre les dades proporcionades per aquests i les concentracions de DOC. Amb eixe objectiu es va calcular la correlació paramètrica,  $r$  de Pearson.

En un primer anàlisi es van utilitzar conjuntament tant les mostres integrades com les puntuals. Posteriorment es va calcular la relació de les concentracions segons el tipus de mostra; d'una banda es van analitzar les mostres integrades i d'altra, les mostres puntuals.

En segon lloc, per a buscar una major aproximació entre les concentracions de DOC i CDOM, es van usar quatre paràmetres que condicionen les concentracions de DOM, i per tant, estan relacionades amb l'impuls del cicle del carboni dins dels ecosistemes. Un dels paràmetres elegits va ser la superfície de la conca (SC) de l'embassament, ja que a major superfície drenada, l'entrada en el sistema de DOM al·lòcton és més important. Altre paràmetre va ser el temps de residència hidràulica (TRH), que juga un paper clau en la limitació del grau de processament del DOC aquàtic, independentment del mecanisme (Stanley *et al.*, 2012). El TRH va ser calculat per al període estival amb el quocient entre l'eixida mitjana diària de l'embassament i el volum total d'aquest. També es van considerar els SS (descriu a la metodologia general) que, a més de ser una de les formes d'entrada del DOM al·lòcton, als mesuraments *in situ* les partícules poden interposar-se entre l'emissor i el detector del fluorímetre. De manera que les partícules

orgàniques o partícules inorgàniques recobertes amb pel·lícules de matèria orgànica també poden contribuir al senyal de la llum emesa (Kowalczuk *et al.*, 2010). La interferència de mesures *in situ* de fluorescència del CDOM per partícules va ser estudiada per Belzile *et al.* (2006), que va estimar un possible error en la recuperació del senyal de fluorescència de menys del 4 %. El quart paràmetre considerat va ser la clorofil·la *a* (Clf. *a*, descrita a la metodologia general), relacionada amb el volum d'algues planctòniques que, amb les seues excrecions, són l'origen de part de la matèria orgànica autòctona.

Així, es van classificar els embassaments en funció de la mida de la seua conca drenant, el temps de renovació de l'aigua, la quantitat de SS i la concentració de clorofil·la *a* per a poder observar i determinar com la relació entre el DOC i el CDOM quedava influenciada per aquests paràmetres.

En tercer lloc, per a poder comprovar si la relació CDOM-DOC era indiferent a l'estat ecològic de les masses d'aigua, es van relacionar les dades dels embassaments en funció dels índexs de qualitat establerts i utilitzats als informes anuals sobre l'estat ecològic dels embassaments de la CHE (CHE, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014 i 2015) i que són l'ET i el PE, tant normatiu com experimental.

A més a més, per a comprovar que els grups de mostres establerts eren estadísticament diferents i per tant la seua aplicació estava justificada, es van comparar les mostres de DOC, d'una banda, i de CDOM, de l'altra, atenent a les divisions establertes per cada paràmetre considerat, mitjançant l'aplicació de la prova t-Student.

Finalment, si es presentaven diversos paràmetres amb una divisió estadísticament significativa i un alt coeficient de correlació, per determinar el millor algoritme per calcular el DOC a partir del CDOM es validarien els

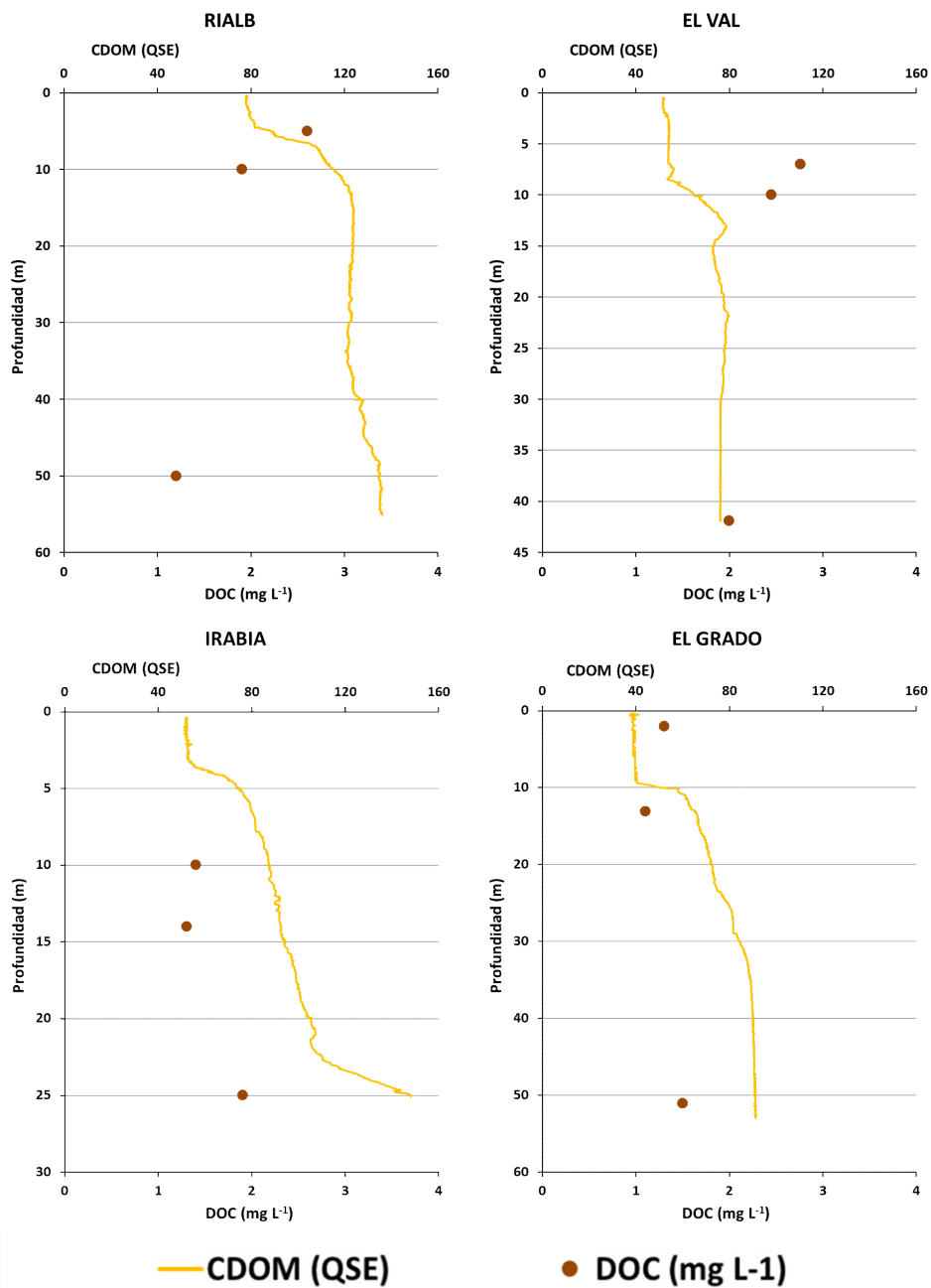
millors algorismes aplicant-los a totes les mostres (integrades i puntuals) i es calcularia el RMSE i el percentatge d'error relatiu.

## RESULTATS

Van ser analitzades un total de 307 mostres amb l'espectrofluorímetre de laboratori, mentre que el total de dades obtingudes mitjançant el fluorímetre de camp va ser de 304 mostres. Tots els resultats es poden observar a l'annex III. A continuació es mostren els valors mínim i màxim, la mitjana i la seua desviació estàndard.

Per al CDOM determinat amb el fluorímetre de laboratori, el banc de dades oscil·lava entre el valor mínim de 13,10 QSE i el màxim de 228,67 QSE, amb un valor mig de  $98,3 \pm 33,6$  QSE, mentre que el fluorímetre de camp va oferir un rang de dades que anava des de 34,10 QSE fins a 236,44 QSE, amb una mitjana de  $104,7 \pm 36,2$  QSE. El DOC va presentar uns valors entre 0,75 mg L<sup>-1</sup> C i 5,86 mg L<sup>-1</sup> C amb una mitjana de  $2,4 \pm 0,9$  mg L<sup>-1</sup> C.

Les mostres puntuals a diferents profunditats i els perfils de CDOM, mostren una tendència en la distribució vertical de les concentracions de DOC i CDOM que majoritàriament són contràries. Les majors concentracions de carbó orgànic dissolt es troben prop de la superfície, a l'epilímnion, en el 75% dels embassaments amb mostres puntuals. Contràriament, les concentracions més elevades de CDOM s'observen en profunditat, a l'hipolímnion, a tots els embassaments estudiats. A continuació, es mostren quatre gràfics on es poden observar diversos exemples de la dinàmica vertical de les concentracions de DOC i CDOM (Fig. 5.1). Als gràfics de Rialb (2012) i El Val (2013) s'observen uns perfils contraris entre el DOC i el CDOM, ja que mentre el DOC disminueix en profunditat el CDOM augmenta. En canvi, als gràfics de Irabia (2012) i El Grado (2013), les dues concentracions augmenten en profunditat.



*Figura 5.1. Perfils verticals de concentració de CDOM i valors de concentració de DOC de les mostres puntuals.*

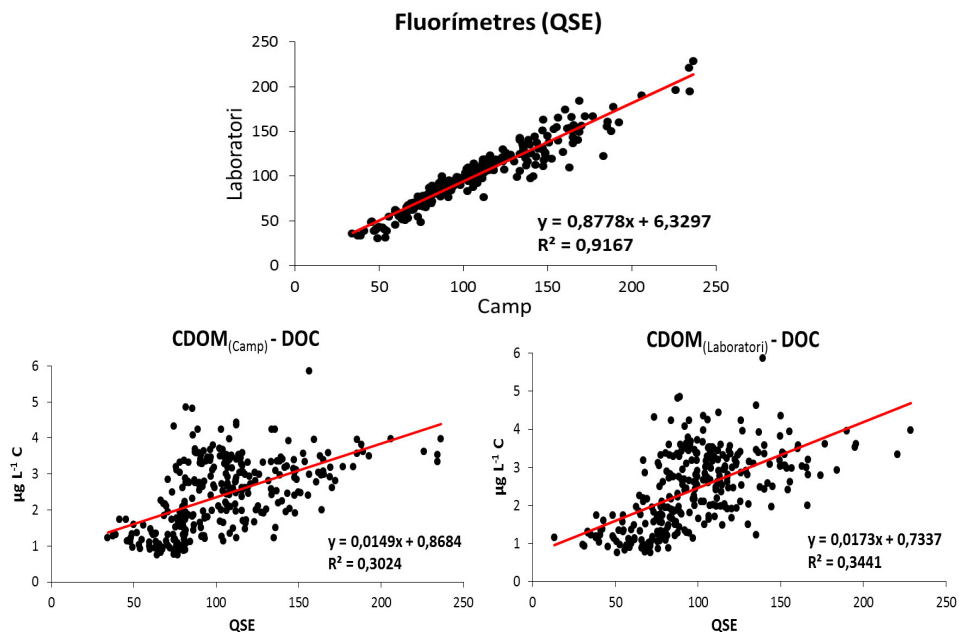
## Relació entre DOC i CDOM

El primer que es va fer va ser relacionar les dades en brut, és a dir, sense fer cap distinció entre tipus de mostres ni cap tipus de classificació. A la figura 5.2, es poden observar les correlacions entre els dos fluorímetres entre sí i amb les dades de DOC.

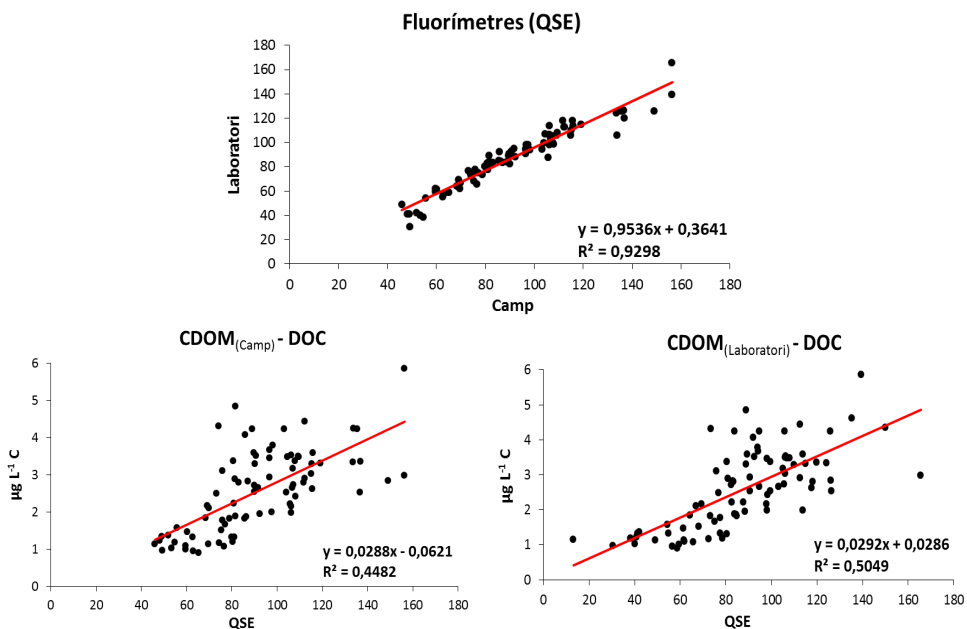
La relació entre els dos fluorímetres és molt fortament significativa, amb un coeficient de correlació lineal molt pròxim a 1,  $r = 0,9574$ , per a un total de 304 mostres i un grau de significació estadística de  $p = 5,45 \times 10^{-165}$ .

Respecte a la relació entre els dos fluorímetres i les dades de DOC, tot i que la relació és molt semblant, el coeficient de correlació és major amb les dades obtingudes al laboratori ( $r = 0,587$ ,  $p = 8,99 \times 10^{-30}$ ;  $n = 307$ ), que amb el fluorímetre de camp ( $r = 0,55$ ,  $p = 2,016 \times 10^{-25}$ ;  $n = 304$ ).

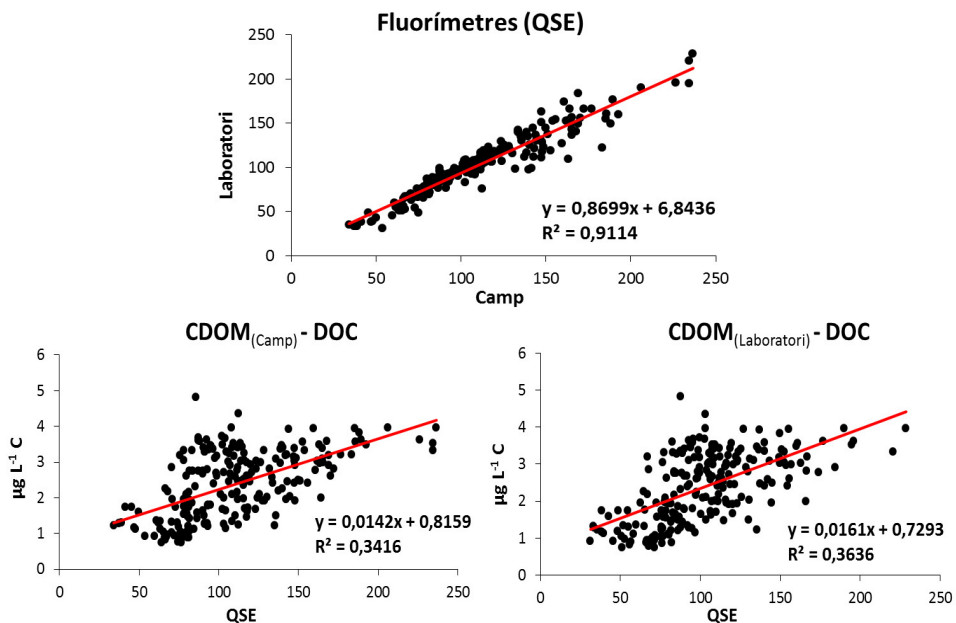
En segon lloc, es va procedir a relacionar les dades fent una distinció entre les mostres integrades (integren la columna d'aigua fins on arriba l'1% de la llum) i les mostres puntuals, agafades a diferents profunditats de la columna d'aigua. Els gràfics de les correlacions lineals de les mostres integrades es poden observar a la figura 5.3, mentre que les correlacions de les mostres puntuals estan representades a la figura 5.4.



*Figura 5.2. Regressions lineals entre els dos fluorímetres i les dades de DOC.*



*Figura 5.3. Regressions lineals entre els dos fluorímetres i el DOC amb les dades de les mostres integrades.*



**Figura 5.4.** Regressions lineals entre els dos fluorímetres i el DOC amb les dades de les mostres puntuals.

Respecte a les relacions entre les dades dels dos fluorímetres, les correlacions són fortament significatives en qualsevol cas, però mentre que per a les mostres puntuals el coeficient de correlació és menor i el grau de significança major ( $r = 0,9547$ ,  $p = 2,94 \times 10^{-117}$ ;  $n = 221$ ) respecte als valors de la relació feta amb totes les mostres, amb les dades integrades el coeficient de correlació sí que augmenta ( $r = 0,9643$ ,  $p = 1,77 \times 10^{-48}$ ;  $n = 83$ ).

En canvi, si observem els coeficients de correlació lineal de la relació entre les dades del CDOM i el DOC, els valors augmenten en els dos fluorímetres i per als dos tipus de mostra, tot i que l'augment és major per a la relació amb les dades de les mostres integrades i especialment amb les dades del fluorímetre de laboratori. A la taula 5.2 estan resumits els resultats de les regressions lineals entre el DOC i els valors de CDOM dels dos fluorímetres segons el tipus de mostra.



**Taula 5.2.** Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres integrades i puntuals.

	Integrades		Puntuals	
	DOC/CDOM camp	DOC/CDOM laboratori	DOC/CDOM camp	DOC/CDOM laboratori
<b>r</b>	0,67	0,711	0,585	0,603
<b>p</b>	$4,45 \times 10^{-12}$	$1,81 \times 10^{-14}$	$1,21 \times 10^{-21}$	$2,86 \times 10^{-23}$
<b>n</b>	83	86	221	221

Una vegada relacionades les mostres en conjunt i per tipus de mostra, es va estudiar la influència en la relació CDOM-DOC de quatre paràmetres que condicionen la presència de la matèria orgànica. Per a aquest estudi es van utilitzar les mostres integrades per dos motius: d'una banda perquè són les que inicialment tenen millor relació amb el CDOM. I d'altra banda perquè poden utilitzar-se per a buscar una relació amb les dades de reflectància de sensors remots, donat que aquests registren exactament la reflectància de la zona més superficial de la massa d'aigua. Els paràmetres estudiats van ser: la mida de la conca drenant, el temps de residència hidràulica, la quantitat de SS i la concentració de clorofil·la *a*. Per a la qual cosa, es van representar les regressions lineals del CDOM i el DOC una vegada les mostres havien estat classificades en funció del valor de cadascun dels paràmetres seleccionats.

Inicialment, es va pensar en utilitzar alguna classificació preestablerta per als paràmetres elegits, i així utilitzar-la per a fer la divisió de mostres segons cada paràmetre, però, finalment es va decidir comprovar valor per valor de cada paràmetre i comprovar com influïa l'ús de més o menys mostres en el coeficient de correlació lineal de la relació CDOM-DOC, i així poder elegir un valor de tall que permetés obtenir la millor relació possible, i que a més aquesta estigués representada pel major nombre de valors existents.

D'aquesta manera, per al temps de residència hidràulica es va determinar com a punt d'inflexió els 3 mesos de renovació; per a la clorofil·la  $a$  es van dividir les mostres en funció de si la concentració era major o menor a  $4 \mu\text{g L}^{-1}$ ; per als SS el tall que determinava una millor o pitjor relació van ser els  $2 \text{ mg L}^{-1}$  i en quant a la SC, es van separar els embassaments amb conques molt menudes, inferiors als  $1.000 \text{ km}^2$ , de la resta.

A continuació, des de la figura 5.5 fins a la figura 5.8 es mostren les representacions gràfiques de les relacions establertes en funció dels quatre paràmetres, amb sengles taules on es mostren els valors del grau de correlació i de significança estadística per a cadascuna de les relacions representades.

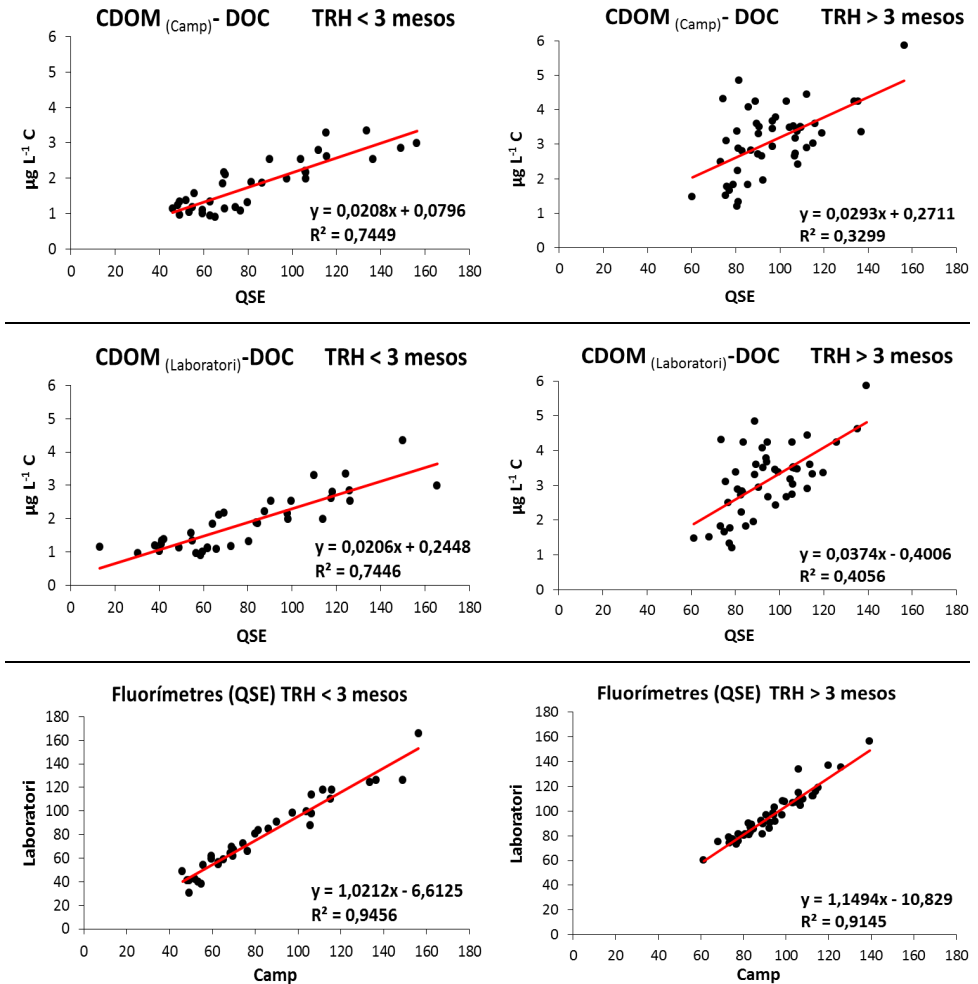
Tot seguit es passaran a comentar els resultats de les relacions CDOM-DOC dels diferents paràmetres amb els que s'ha treballat. Abans, però, caldria fer un comentari específic i generalitzat per a les diferents relacions entre els dos fluorímetres emprats per a mesurar la concentració de CDOM, ja que independentment de les mostres que s'utilitzen en la relació, el grau de correlació estadística sempre es major a 0,9.

El primer paràmetre representat, figura 5.5, és el TRH. A les relacions CDOM-DOC, és pot observar la gran diferència entre les relacions amb dades d'embassaments amb alta renovació i les relacions amb els valors d'embassaments amb poca renovació, cosa que no ocorre amb la relació entre els dos fluorímetres.

La divisió de mostres feta per aquest paràmetre concedeix, per als embassaments amb una ràpida renovació de les aigües, la mateixa relació CDOM-DOC independentment del mètode d'obtenció del CDOM. Aquest paràmetre, és el que ofereix els coeficients de correlació més alts de tot l'estudi per als dos fluorímetres. D'altra banda, als gràfics dels embassaments amb menys renovació es pot observar també una bona relació CDOM-DOC, però en aquest cas, en bastants mostres, l'augment en la concentració de DOC no es tradueix en un augment de la concentració de CDOM. A la taula 5.3 es mostren els valors estadístics de les relacions representades.

*Taula 5.3. Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres classificades segons el TRH.*

		<b>r</b>	<b>p</b>	<b>n</b>
<b>TRH &lt; 3 mesos</b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,863	2,57x10 <sup>-11</sup>	35
	<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,863	6,491x10 <sup>-12</sup>	37
	<b>CDOM camp/laboratori</b>	0,972	1,95x10 <sup>-22</sup>	35
<b>TRH &gt; 3 mesos</b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,574	1,96x10 <sup>-5</sup>	48
	<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,637	8,69x10 <sup>-7</sup>	49
	<b>CDOM camp/laboratori</b>	0,956	3,28x10 <sup>-26</sup>	48



**Figura 5.5.** Regressions lineals entre els dos fluorímètres i el DOC amb les dades de les mostres integrades, classificades en funció del Temps de Residència Hidràulica (TRH).

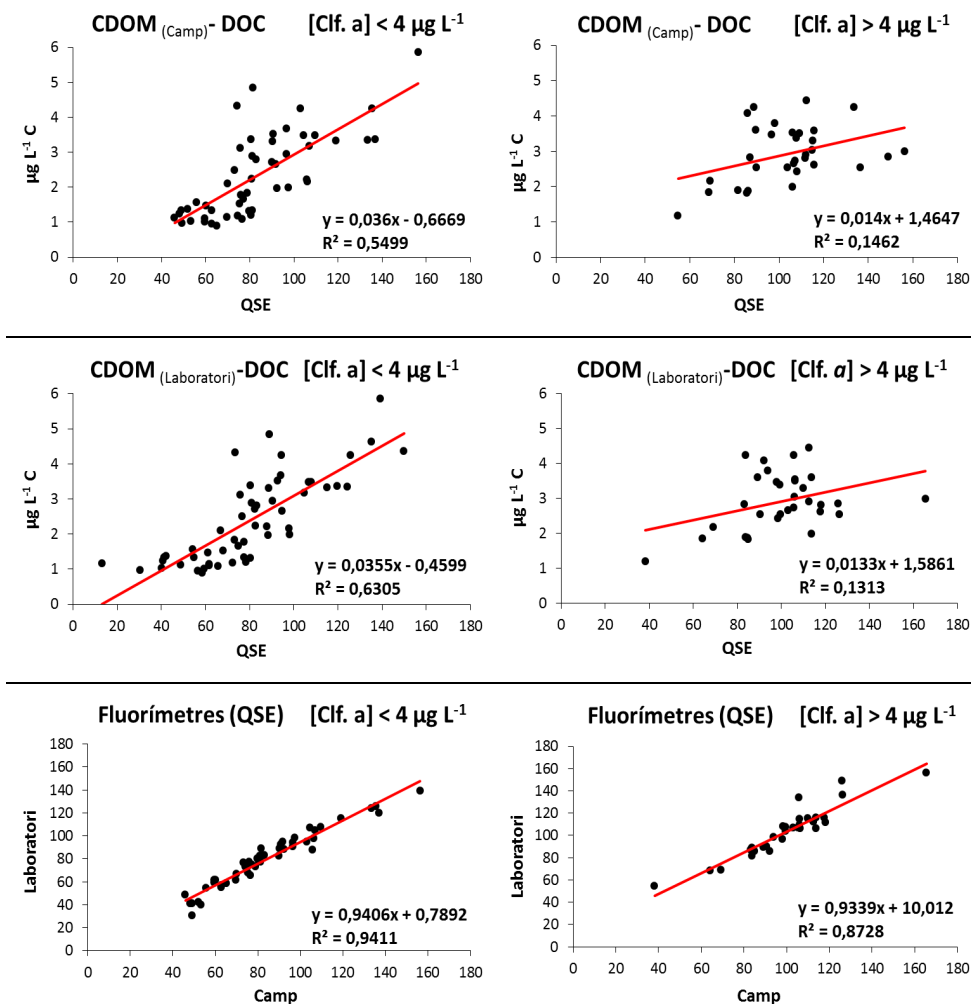
A la figura 5.6 es poden observar les relacions establertes en funció del segon paràmetre considerat, la concentració de clorofil·la *a*. Com es pot observar, els embassaments amb concentracions baixes de clorofil·la *a*, menors a  $4 \mu\text{g L}^{-1}$ , ofereixen una correlació molt més forta que aquells amb concentracions superiors.

Per a les dades dels dos fluorímetres en embassaments amb baixa concentració de clorofil·la *a*, les dades presenten una relació CDOM-DOC més dèbil que per a les relacions dels embassaments amb un TRH menor a 3 mesos. En aquest cas si que hi ha una diferència entre els fluorímetres emprats, ja que la relació CDOM-DOC amb les dades de laboratori és més forta.

En quant a les dades dels embassaments amb una concentració de clorofil·la *a* superior a 4 µg L<sup>-1</sup>, s'observa com a partir d'una determinada concentració de DOC, aproximadament 2,5 - 3 mg L<sup>-1</sup>, les concentracions de CDOM són més estables i no augmenten amb el DOC. Per aquest motiu mostren la correlació estadística més dèbil de tot l'estudi, fins i tot no és significativa. Tot el contrari al que succeeix amb els grups establerts per a la resta de paràmetres amb una relació CDOM-DOC menys forta, el que podria ser degut a la presència d'una major variabilitat en quant a valors de concentració de CDOM i DOC de les dades representades en aquests grups. Els valors estadístics de les relacions representades en la figura 5.6 es poden observar a la taula 5.4.

**Taula 5.4.** Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres classificades segons la concentració de clorofil·la *a*.

		<b>r</b>	<b>p</b>	<b>n</b>
<b>[Clf. <i>a</i>] &lt; 4 µg L<sup>-1</sup></b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,742	4,83x10 <sup>-10</sup>	51
	<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,794	7,88x10 <sup>-13</sup>	54
	<b>CDOM camp/laboratori</b>	0,97	8,72x10 <sup>-32</sup>	51
<b>[Clf. <i>a</i>] &gt; 4 µg L<sup>-1</sup></b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,382	0,031	32
	<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,362	0,042	32
	<b>CDOM camp/laboratori</b>	0,934	5,65x10 <sup>-15</sup>	32



**Figura 5.6.** Regressions lineals entre els dos fluorímetres i el DOC amb les dades de les mostres integrades, classificades en funció de la concentració de clorofil·la a (Clf: a).

En tercer lloc, a la figura 5.7, es mostren les relacions establertes a partir de la classificació de les mostres determinada per la concentració de SS, paràmetre que ha proporcionat els coeficients de correlació estadística més

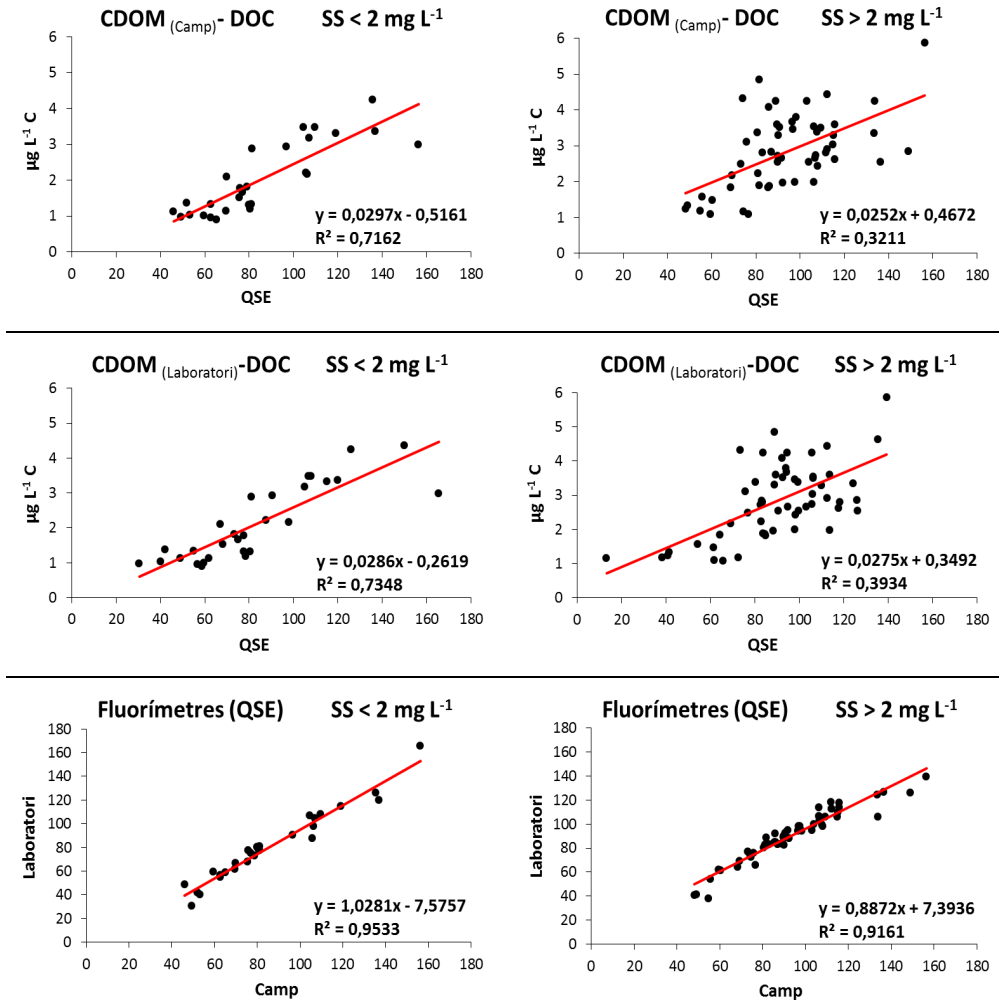
elevats per a les mostres dels embassaments amb una concentració de SS menor a 2 mg L<sup>-1</sup>.

Aquest ha estat el paràmetre que ha classificat menys nombre de mostres al grup que ofereix una relació CDOM-DOC més forta. Per tant, és la variable que més embassaments ha classificat al grup amb el que s'obté una relació més dèbil, els embassaments amb una concentració de SS major a 2 mg L<sup>-1</sup>.

Com es pot observar a la taula 5.5, els coeficients de correlació lineal per als grups establerts amb els valors de concentració dels SS són molt similars als obtinguts amb el TRH. A més, al igual que ocorre amb les relacions establertes amb les mostres que superaven els 4 µg L<sup>-1</sup> de clorofil·la *a*, als gràfics corresponents a les dades dels embassaments amb una concentració de SS superior a 2 mg L<sup>-1</sup> s'observa com a partir d'una determinada concentració de DOC, aproximadament 3 mg L<sup>-1</sup>, les concentracions de CDOM són més estables i no augmenten amb el DOC.

**Taula 5.5.** Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres classificades segons la concentració de SS.

		<b>r</b>	<b>p</b>	<b>n</b>
<b>SS &lt; 2 mg L<sup>-1</sup></b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,846	1,4x10 <sup>-8</sup>	28
	<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,857	2,9x10 <sup>-9</sup>	29
	<b>CDOM camp/laboratori</b>	0,976	7,99x10 <sup>-19</sup>	28
<b>SS &gt; 2 mg L<sup>-1</sup></b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,567	6,5x10 <sup>-6</sup>	55
	<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,627	1,78x10 <sup>-7</sup>	57
	<b>CDOM camp/laboratori</b>	0,957	3,42x10 <sup>-30</sup>	55



**Figura 5.7.** Regressions lineals entre els dos fluorímetres i el DOC amb les dades de les mostres integrades, classificades en funció de la concentració de SS.

L'últim dels paràmetres considerats va ser la mida de la superfície de conca, que va dividir aquells embassaments en els que la SC superava els 1.000 km<sup>2</sup> de la resta, separant els embassaments de forma més equitativa que les anteriors. Els resultats es poden observar a la figura 5.8 i la taula 5.6.

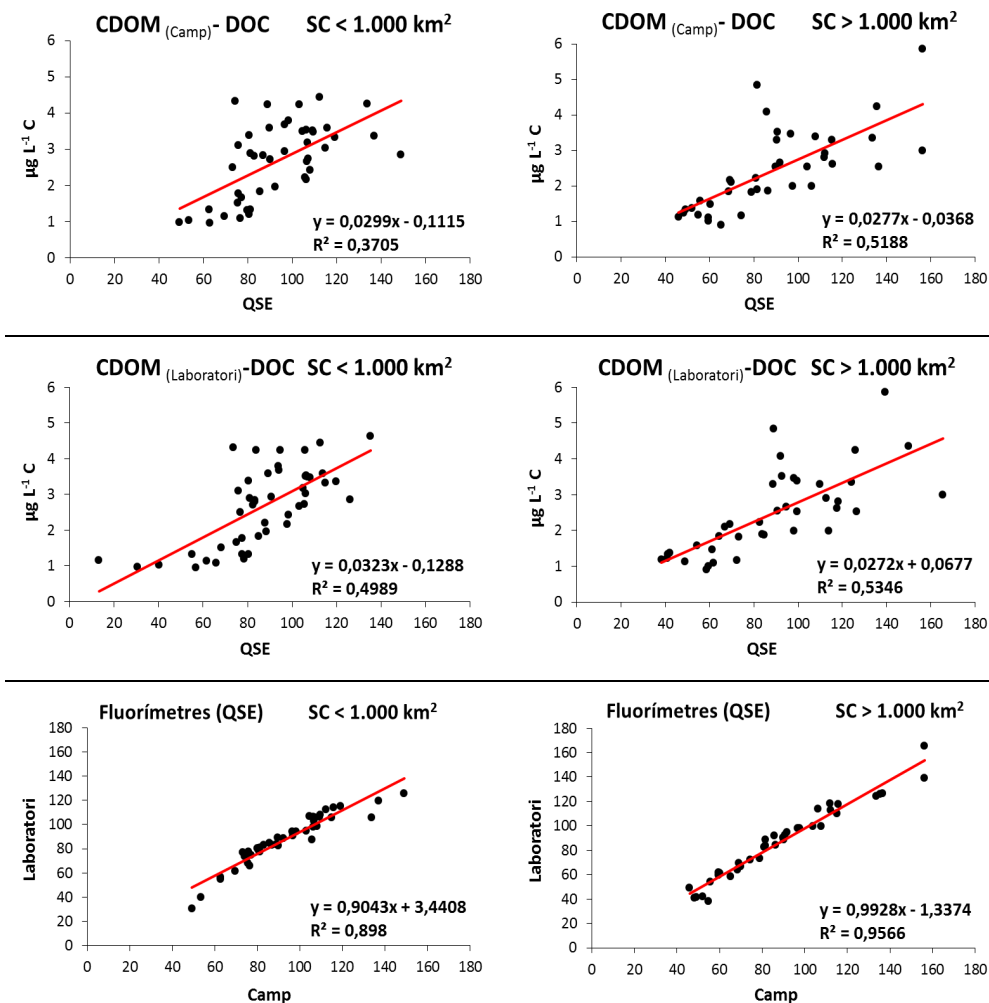


El coeficient de correlació lineal més alt en les relacions entre el DOC i el CDOM va obtenir-se per als embassaments amb una SC major als 1.000 km<sup>2</sup>. No obstant això, el coeficient de correlació per als embassaments amb una SC inferior a 1.000 km<sup>2</sup> no va ser molt inferior. De la mateixa manera que ocorre amb les relacions establertes amb la clorofil·la *a* i els SS, la relació CDOM-DOC amb una correlació lineal més forta correspon a les dades de CDOM obtingudes al laboratori.

Si s'observen els resultats de les quatre variables de forma conjunta, s'extrau que la classificació de les mostres pel seu temps de residència hidràulica és la que ha aconseguit una correlació més forta, utilitzant el 43 % dels embassaments. En canvi, la classificació dels embassaments en funció de la concentració de clorofil·la *a* ha agrupat a un major nombre d'embassaments, un 63% del total, per a una relació fortament significativa i, a més a més, el fet que als embassaments amb major concentració de clorofil·la *a* aquesta relació haja estat molt dèbil explica la importància d'aquest paràmetre en la relació CDOM-DOC.

**Taula 5.6.** Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres classificades segons la SC.

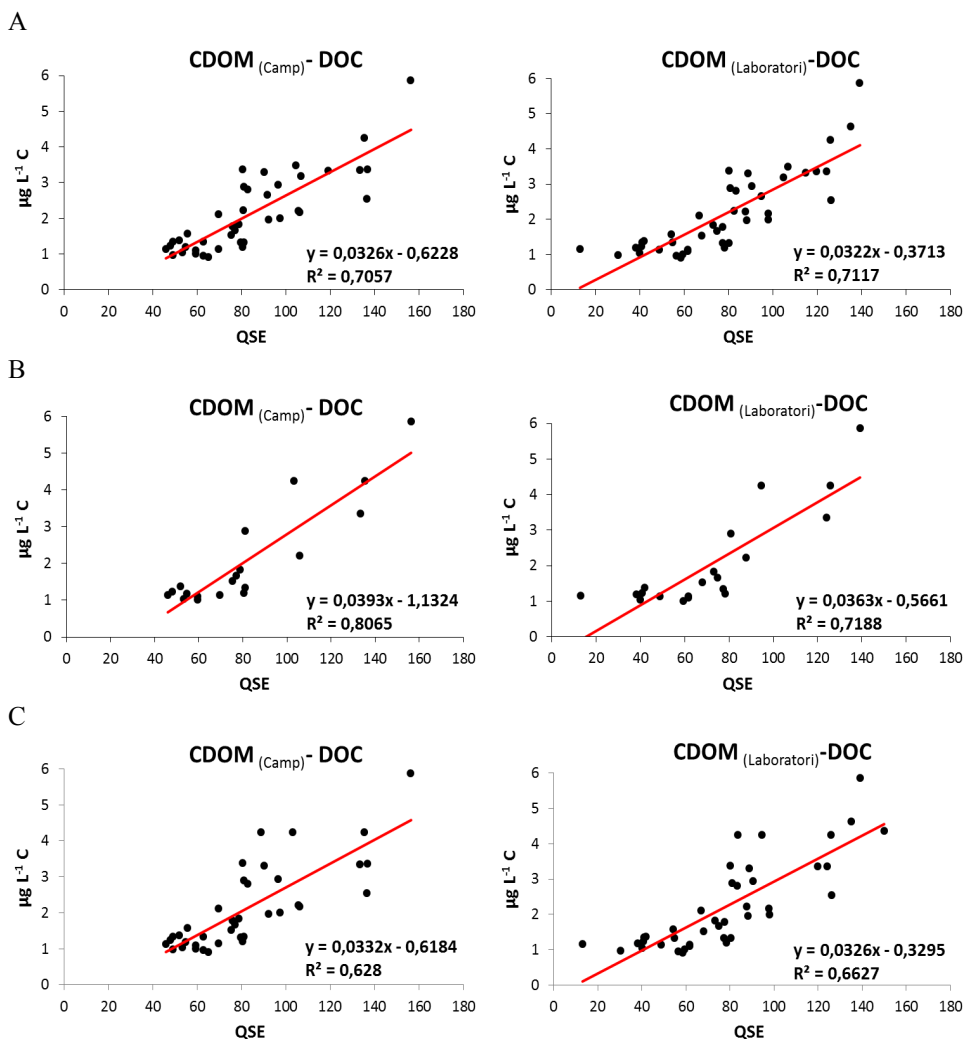
		<b>r</b>	<b>p</b>	<b>n</b>
<b>SC &lt; 1.000 km<sup>2</sup></b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,609	9,14x10 <sup>-6</sup>	45
	<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,706	2,90x10 <sup>-8</sup>	47
	<b>CDOM camp/laboratori</b>	0,948	6,11x10 <sup>-23</sup>	45
<b>SC &gt; 1.000 km<sup>2</sup></b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,720	3,43x10 <sup>-7</sup>	38
	<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,731	1,25x10 <sup>-7</sup>	39
	<b>CDOM camp/laboratori</b>	0,978	4,09x10 <sup>-26</sup>	38



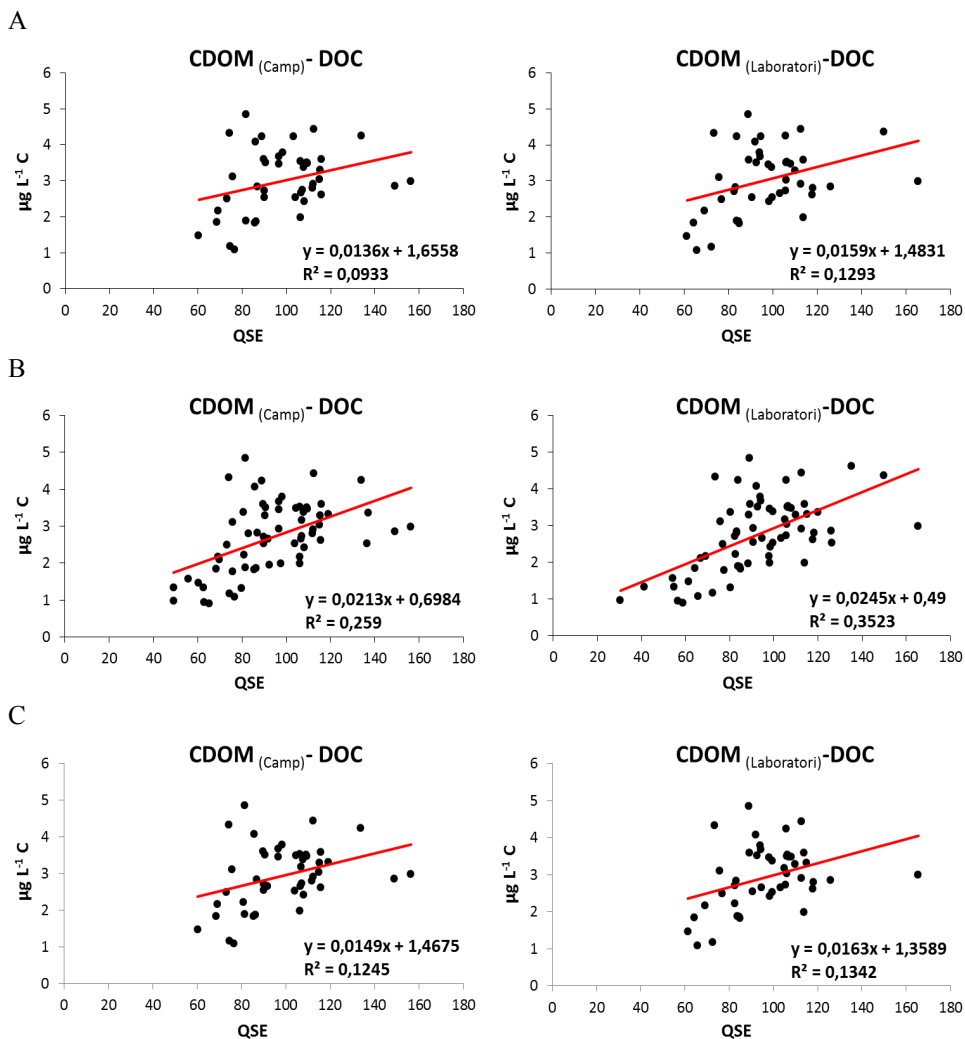
**Figura 5.8.** Regressions lineals entre els dos fluorimetres i el DOC amb les dades de les mostres integrades, classificades en funció de la SC de l'embassament.

Finalment, es van seleccionar les mostres atenent als índexs de qualitat. El criteri de selecció aplicat va separar d'una banda els embassaments oligotròfics i en bon potencial ecològic o superior, i de l'altra la resta d'embassaments que per un motiu o altre no assolien unes bones condicions de qualitat, relacionant així els embassaments que hi estan en una o l'altra categoria segons els tres índexs de qualitat: l'ET, el PE experimental i el PE

normatiu. D'aquesta manera, una vegada classificats els embassaments es va procedir a representar les regressions lineals entre els valors de concentració de DOC i CDOM, primer utilitzant les dades dels embassaments amb bones o òptimes condicions (Fig. 5.9), i després fent servir les dades de la resta d'embassaments (Fig. 5.10).



**Figura 5.9.** Regressions lineals entre el CDOM dels dos fluorímetres i el DOC de les dades de les mostres integrades dels embassaments classificats com a oligotròfics o ultraoligotròfics, i bons o de màxim potencial per a: A) ET, B) PE experimental i C) PE normatiu.



**Figura 5.10.** Regressions lineals entre el CDOM dels dos fluorímetres i el DOC de les dades de les mostres integrades dels embassaments classificats com a mesotròfics, i moderats o de pitjor qualitat per a: A) ET, B) PE experimental i C) PE normatiu.

Observant les figures 5.9 i 5.10, queda patent que la relació CDOM-DOC està vinculada a l'estat ecològic de la massa d'aigua, en aquest cas mitjançant la concentració de clorofil·la *a* i la transparència, paràmetres que influeixen en la concentració de la matèria orgànica i que contempnen els índexs

emprats. L'índex que classifica les dades amb un millor coeficient de correlació és el PE experimental, tant per als embassaments en bon com en mal estat ecològic. Convé destacar què és l'índex més restrictiu i només classifica 20 embassaments en bon estat ecològic. Els altres dos índexs classifiquen aproximadament el mateix nombre d'embassaments com a oligotròfic o en bon estat, aproximadament la meitat dels embassaments estudiats, però és l'ET el que estableix una relació amb un major coeficient de correlació de les mostres, com es pot observar a la taula 5.7.

*Taula 5.7. Resultats de les regressions lineals CDOM-DOC per a les mostres classificades en funció de la qualitat dels embassaments.*

			<b>r</b>	<b>p</b>	<b>n</b>
<b>Bona qualitat</b>	<b>Estat tròfic</b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,840	$6,54 \times 10^{-12}$	41
		<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,844	$1,23 \times 10^{-12}$	43
	<b>PE experimental</b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,898	$1,81 \times 10^{-7}$	19
		<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,848	$2,36 \times 10^{-6}$	20
	<b>PE normatiu</b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,792	$3,05 \times 10^{-9}$	38
		<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,814	$9,63 \times 10^{-11}$	41
<b>Qualitat dolenta</b>	<b>Estat tròfic</b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,305	0,049	42
		<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,359	0,019	43
	<b>PE experimental</b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,509	$1,75 \times 10^{-5}$	64
		<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,594	$1,50 \times 10^{-7}$	66
	<b>PE normatiu</b>	<b>CDOM camp/DOC</b>	0,353	0,017	45
		<b>CDOM laboratori/DOC</b>	0,366	0,013	45

A continuació, es resumeixen els resultats de l'aplicació de la prova t-Student a la taula 5.8. D'aquesta anàlisi dels grups de dades establerts, s'extrau que la concentració de clorofil·la  $a$  i el TRH són els paràmetres que han establert grups estadísticament diferents, tant per al DOC com per al CDOM, mentre que la classificació en funció de la concentració de SS només ho ha fet amb les dades del DOC, i cap dels grups establerts mitjançant la mesura de la SC han mostrat diferències significatives.

Els grups basats en els índexs de qualitat van resultar ser significativament diferents tant per al CDOM com per al DOC en els tres índexs aplicats (l'ET, el PE normatiu i PE experimental) excepte per a les dades de CDOM del fluorímetre de camp en la classificació del PE experimental, tot i ser el que havia obtingut un major coeficient de correlació lineal amb les dades dels embassaments amb bona qualitat. Els resultats de significança estadística per als grups de CDOM establerts per l'ET i el PE normatiu van ser molt similars, mentre que per a les dades del DOC va ser superior la significança amb l'ET.

Amb aquest resultats hi ha 4 algoritmes que estableixen grups estadísticament diferents tant per a les dades de DOC com de CDOM i amb elevats coeficients de correlació: el TRH, la concentració de clorofil·la  $a$ , l'ET i el PE normatiu. Per tant, resulta necessària la validació d'aquests algoritmes amb totes les mostres del present estudi (307). Els resultats del RMSE (Taula 5.9), van ser molt similars entre els 4 algoritmes. En canvi, el percentatge d'error relatiu sí que va establir diferències importants entre els algoritmes aplicats, ja que si per una banda els errors de les estimacions amb els algoritmes en funció de la clorofil·la  $a$ , l'ET i el PE normatiu van ser elevats, el percentatge d'error relatiu de l'estimació feta amb l'algoritme en funció del TRH va ser només d'un 4 %.

**Taula 5.8.** Resultats de la prova t-Student per als diferents grups establerts pels paràmetres i els índexs de qualitat.

		t	p
<b>TRH</b>	<b>CDOM camp</b>	2,429	0,017*
	<b>CDOM laboratori</b>	2,736	0,008***
	<b>DOC</b>	6,255	1,59x10 <sup>-8</sup> ***
<b>[Clf. a]</b>	<b>CDOM camp</b>	3,764	3,15x10 <sup>-4</sup> ***
	<b>CDOM laboratori</b>	3,425	9,53x10 <sup>-4</sup> ***
	<b>DOC</b>	2,133	0,036*
<b>SS</b>	<b>CDOM camp</b>	1,426	n.s.
	<b>CDOM laboratori</b>	1,18	n.s.
	<b>DOC</b>	2,962	0,004**
<b>SC</b>	<b>CDOM camp</b>	0,775	n.s.
	<b>CDOM laboratori</b>	0,227	n.s.
	<b>DOC</b>	0,842	n.s.
<b>ET</b>	<b>CDOM camp</b>	2,654	0,009**
	<b>CDOM laboratori</b>	3,358	0,001**
	<b>DOC</b>	3,902	1,92x10 <sup>-4</sup> ***
<b>PE exp.</b>	<b>CDOM camp</b>	1,889	n.s.
	<b>CDOM laboratori</b>	3,178	0,002**
	<b>DOC</b>	2,622	0,010*
<b>PE norm.</b>	<b>CDOM camp</b>	3,039	0,003**
	<b>CDOM laboratori</b>	3,366	0,001**
	<b>DOC</b>	3,109	0,002**

Valors de p: n.s., no significatiu; \*p<0,05; \*\*p<0,01; \*\*\*p<0,001

**Taula 5.9.** Resultats de l'avaluació dels millors algoritmes obtinguts.

	TRH	[Clf. a]	ET	PE norm.
RMSE (mg L <sup>-1</sup> C)	0,15	0,23	0,19	0,19
ER %	3,84	34,45	24,27	28,15

## DISCUSSIÓ

Els resultats de les concentracions de carbó orgànic dissolt i de matèria orgànica dissolta acolorida indiquen que, als embassaments de la conca hidrogràfica de l'Ebre, existeix una gran variabilitat d'embassaments en quant al seu contingut en matèria orgànica dissolta.

Els valors de DOC, van variar entre 0,75 i 5,86 mg L<sup>-1</sup> C amb una mitjana de 2,4 ± 0,9 mg L<sup>-1</sup> C, valors molt similars als obtinguts per Hestir *et al.* (2015a) en l'estudi d'embassaments dins d'un rang climàtic des de l'alpí al tropical, exceptuant l'embasament de pastures semi-àrides amb valors més elevats que els nostres. Els valors obtinguts, en referència a l'estat tròfic, tenen unes concentracions característiques de llacs oligotròfics, és a dir, una concentració mitjana de DOC de 2,0 mg L<sup>-1</sup> C (Wetzel, 2001). I molt inferiors a les establertes per a llacs eutròfics, 10,3 mg L<sup>-1</sup> C (Wetzel, 2001), tot i que els resultats dels índexs de qualitat indiquen la presència d'embassaments classificats com a eutròfics segons l'índex d'ET i deficients o dolents segons el PE experimental.

Els valors de CDOM són molt variables, des de desenes fins a centenars de QSE, el que reflexa la diversitat d'ambients estudiats. Les dades en superfície reflecteixen valors en alguns casos semblants a rius, amb concentracions de centenars de QSE, coincidint amb altres estudis en rius com Chen & Gardner (2004) on s'obté com a resultat una concentració de 100 QSE i Huang & Chen (2009) que arriba fins a 200 QSE. Altres embassaments amb una concentració més baixa, desenes de QSE, són més semblants a llacs, coincidint amb les dades d'alguns llacs i embassaments utilitzats en la comparació de Rochelle-Newall *et al.* (2014). L'anàlisi de mostres a diferents profunditats també demostra una gran variació de la concentració d'aquest compost al llarg del perfil vertical.



Com ja s'ha comentat als resultats, les concentracions de DOC i CDOM mostren una tendència contrària en la distribució vertical al llarg de la columna d'aigua. Les majors concentracions de carbó orgànic dissolt es troben prop de la superfície, a l'epilímnion, associades principalment a l'alliberament extracel·lular de DOC per les algues fitoplanctòniques vives i senescentes i algues litorals i macròfits (Wetzel, 2001). Contràriament, les concentracions més elevades de CDOM s'observen en profunditat, a l'hipolímnion, a tots els embassaments estudiats, el que pot ser conseqüència de la degradació del DOC i la presència de cèl·lules senescentes o SS que sedimenten, detritus o partícules que es resuspenen. Per baix de la zona fòtica la concentració de CDOM generalment augmenta, mentre que la concentració de DOC disminueix, a l'igual que troba Hansell (2002) en el seus treballs en l'oceà Pacífic.

Fora d'aquesta tendència de reducció del DOC en profunditat es situen un 25% dels embassaments estudiats, és a dir, en 21 dels 83 embassaments amb mostres puntuals de DOC la concentració de carboni orgànic dissolt augmenta en profunditat per diverses raons. La més comuna, ja que ocorre en 13 embassaments, és per l'existència d'anòxia en profunditat, relacionant així l'augment en profunditat del DOC com a resultat de la degradació de matèria orgànica que acaba per consumir l'oxigen del fons; per tant l'augment del DOC en profunditat és un reflex de la contaminació de les aigües. Una altra raó, que afecta a cinc embassaments, és la forta presència de sediments, sobretot en embassaments poc profunds i amb forts vents predominants o una elevada aportació de sediments en profunditat. Mentre que l'augment en profunditat del DOC dels tres embassaments restants podria estar relacionada amb el baix metabolisme dels compostos orgànics que acaben per acumular-se en profunditat.

Atenent a la gran diversitat d'ambients que podem trobar als embassaments estudiats al llarg de la conca hidrogràfica de l'Ebre, s'ha de

remarcar la dificultat per trobar una relació forta entre el DOC i el CDOM on estiguen representats tots els embassaments independentment de les seues característiques limnològiques. A més, la diferència en la distribució vertical de les concentracions dels dos paràmetres indica, com s'ha observat en la comparació dels resultats de la relació CDOM-DOC de les dades puntuals i integrades, que la relació s'ha de buscar amb les mostres integrades de la zona fòtica.

Els embassaments es van classificar en funció de variables relacionades amb la presència i origen de la matèria orgànica, ja que determinen la seua abundància i característiques, per poder establir una relació CDOM-DOC més significativa. Els resultats han demostrat que les millors regressions s'advertien en embassaments amb baixes concentracions de clorofil·la *a* i SS, poc TRH i SC més grans.

La concentració de clorofil·la *a* ens dóna informació sobre el volum d'algues planctòniques, que són l'origen de part de la matèria orgànica autòctona per les seues excrecions i la seua degradació. Sabent que la matèria orgànica autòctona és més inestable (Spitzzy & Ittekott, 1986) i amb menys fraccions acolorides (Rochelle-Newall & Fisher, 2002), s'expliquen els resultats observats en les relacions CDOM-DOC en funció de la concentració de clorofil·la *a*. Així, on la relació és molt pobra (embassaments amb major concentració de clorofil·la *a*) les concentracions de CDOM són baixes respecte a les que caldria esperar per a eixes concentracions de DOC, cosa que indica que el CDOM més làbil s'ha degradat i/o és menys fluorescent pel seu origen autòcton.

Com es sabut, el CDOM es degrada ràpidament i més en el període estival pel fotoblanqueig (Kouassi & Zika, 1990) però, el CDOM exògen, que està constituït principalment per àcid hùmic, àcid fùlvic i derivats de la lixiviació del sòl, és més estable i resistent a la degradació (Spitzzy & Ittekott,

1986). Per tant, només es pot esperar una relació directa amb el DOC en aigües poc estancades, ja que altrament el CDOM es degrada mentre que el DOC augmenta, per les molècules més complexes i recalitrants que el formen, perdent-se així la relació entre ambdós. Per aquest mateix motiu als oceans, la relació s'estudia a les zones costaneres i estuaris, on entra aigua dels rius amb aportacions de matèria orgànica. Per consegüent, als embassaments la relació s'ha de buscar en aquells on l'aportació del riu siga patent, amb la consegüent aportació de matèria orgànica exògena. Això queda demostrat amb els resultats obtinguts, on s'ha obtingut una millor relació entre el DOC i el CDOM amb els embassaments on l'aigua es renova completament en menys de 3 mesos ( $r = 0,86$ ;  $p < 0,001$ ;  $n = 37$ ), coincidint amb els resultats de Mostofa *et al.*, (2007) en els que es demostra que la relació CDOM-DOC és molt més forta en rius ( $r = 0,87$ ;  $p < 0,001$ ;  $n = 40$ ), que en llacs o aigües subterrànies. D'aquesta manera, és el temps de residència de l'aigua qui juga un paper clau en la limitació del grau de processament del DOC aquàtic, independentment del mecanisme (Stanley *et al.*, 2012).

La influència dels SS en la relació CDOM-DOC és inversa a la seua concentració, de manera que quan menys concentració de SS trobem a l'aigua la relació és més significativa, la qual cosa pot estar vinculada al fet que el percentatge de matèria orgànica que forma part dels SS generalment és inversa a la quantitat d'aquests en el present estudi. La forta relació entre DOC i CDOM a baixes concentracions de SS indicaria d'alguna manera que a elevades concentracions si que es produeixen interferències en la mesura, ja que la presència de partícules en l'aigua pot fer decreixer el senyal de fluorescència del CDOM en un 35% (Kowalczyk *et al.*, 2010). No obstant això, el fet que la relació de les dades de camp i les mostres filtrades i analitzades al laboratori tinguen un alt coeficient de correlació i grau de significança estadística, indica que no ens trobem en una situació en que les partícules pogueren interferir en la fluorescència. Per tant, no podem afirmar categòricament que la presència de SS

indique una mala relació CDOM-DOC. Si bé, en aquest estudi i per al període estival, l'absència de SS permet una bona relació CDOM-DOC.

La mesura de la SC dels embassaments influeix en la quantitat d'aigua d'escorrentia que arriba a l'embassament, i per tant en la quantitat de matèria orgànica al·lòctona que entra al sistema, de manera que cal esperar que a major SC hi haurà major presència de CDOM i DOC al·lòctons. Si en general el DOC d'origen terrestre és més ric en fraccions acolorides en comparació amb el produït per l'autodegradació del fitoplàncton (Rochelle-Newall & Fisher, 2002) i és més estable com s'ha dit abans, caldria esperar que a major SC la relació entre el DOC i el CDOM siga millor, tal com indiquen els nostres resultats, on la millor relació s'ha trobat als embassaments amb una SC major a 1.000 km<sup>2</sup>.

L'estat de la qualitat de l'aigua dels embassaments està vinculat al nivell de relació entre les concentracions de DOC i CDOM. Prestant atenció al valor dels paràmetres considerats anteriorment, aquest vincle s'estableix a través de dos paràmetres, de forma directa per la concentració de clorofil·la *a*, i indirectament per la concentració dels SS que condicionen la transparència de l'aigua. D'aquesta manera, coincidint amb els resultats anteriors on la relació CDOM-DOC era millor a baixes concentracions de clorofil·la *a* i SS, els valors de DOC i CDOM es relacionen més fortament en embassaments amb bon estat ecològic, relacionats amb valors baixos de clorofil·la *a* i una elevada transparència (relacionada amb valors baixos de SS). En canvi, tot i que el TRH de la gran majoria d'embassaments amb bona qualitat és baix (inferior a 3 mesos), també hi ha gran quantitat d'embassaments amb baix TRH que no es cataloguen amb un bon estat ecològic. Per la seua banda la SC no sembla ser determinant, ja que no hi ha una predominança de les superfícies majors o menors a 1.000 km<sup>2</sup> en cap dels grups de bona o dolenta qualitat.

Les regressions lineals entre les dades de DOC i CDOM han demostrat que els paràmetres considerats influeixen en la relació CDOM-DOC en major o

menor mesura. Ara bé, sense la comparació dels grups definits no es pot saber si els punts de divisió marcats estableixen realment grups estadísticament diferents. D'aquesta manera s'ha pretès demostrar si els paràmetres considerats juguen un paper clau en la relació que s'ha buscat establir. Així, els paràmetres que han establert una divisió estadísticament significativa tant per als valors de DOC com els de CDOM, i per tant la divisió aplicada a les mostres està ben fonamentada, han estat la concentració de clorofil·la *a* i el TRH. Per tant, el valor d'aquests dos paràmetres és una referència per a poder establir una relació entre el DOC i el CDOM per a l'estació i àmbit del present estudi, i possiblement per a altres estacions de l'any i per a altres regions.

El TRH ha resultat ser un dels paràmetres que afecten a la relació CDOM-DOC, però cal dir que per al període estudiat el TRH va lligat al desguàs estival, que utilitza l'aigua principalment per al conreu agrícola. Açò provoca una forta davallada del nivell dels embassaments, i les variacions en el volum i la cota de l'embasament poden generar extres de material particulat, com a conseqüència de la inestabilitat del litoral que facilita l'arrossegament de material particulat per l'efecte de les ones (Ordoñez, 2010). Aquesta aportació, conseqüència de la variació del volum de l'embasament, també serà en forma dissolta o col·loidal, i és la que influeix més en la relació CDOM-DOC. Aquest resultat va en concordança amb la major contribució de les substàncies húmiques al DOM en rius (40~80 %) que en llacs (15~80 %) (Ittekkot *et al.*, 1985; Malcolm, 1985; Peuravuori & Pihlaja, 1999; Rosenstock & Simon, 2001; Sugiyama *et al.*, 2005).

Tot i que la regressió CDOM-DOC establerta per els SS ha resultat fortament significativa per als embassaments amb poca presència de SS, la diferència entre els grups de mostres ha resultat ser significativa només per als valors de DOC i no significativa per als de CDOM. Aquesta baixa influència dels SS en la relació demostra que la majoria (aproximadament el 90%) del

carboni orgànic entra als llacs dissolt (Likens, 2010). Per tant, si la relació CDOM-DOC ha resultat ser fortament significativa per als embassaments amb baixes concentracions de SS ( $< 2 \text{ mg L}^{-1}$ ), és conseqüència de que totes les mostres, excepte una, corresponen a embassaments amb una concentració de clorofil·la *a* inferior a  $4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Aquesta coincidència entre mostres amb baixa concentració de clorofil·la *a* i SS indica que, en aquests embassaments, la presència de SS estaria determinada majoritàriament per matèria orgànica (com demostren els resultats de l'anàlisi de la fracció orgànica i mineral, que indiquen que els SS són principalment orgànics). D'altra banda, els embassaments amb un baix TRH representen la meitat dels dos grups establerts per la concentració de SS, de manera que aquest paràmetre no exerceix una forta influència sobre el resultat final.

Els grups establerts en funció de la mesura de la SC no han resultat ser significativament diferents per a cap dels dos elements relacionats, la qual cosa indica que aquest paràmetre, al menys al període estival, no influeix en la relació CDOM-DOC. Aquesta manca d'associació entre la mesura de la conca i l'aproximació al DOC mitjançant el CDOM, pot estar causada bé perquè al període estival, degut al tipus de clima, l'influx d'aigua es redueix al màxim, o bé a causa de la retenció de la matèria orgànica per els embassaments disposats en cadena, principalment la particulada que sedimenta més ràpidament, però també la dissolta o col·loïdal si atenem als TRH, ja que el desguàs generalment es produeix prop de la superfície. Aquesta situació provoca la dificultat de relacionar tota la superfície de conca real a l'escorrentia final que entra als embassaments, i en conseqüència a la matèria orgànica al·lòctona que influeix en la relació que es vol determinar.

Respecte als grups establerts pels índexs de qualitat, on s'ha demostrat que la bona qualitat de l'aigua va lligada a una millor relació CDOM-DOC, els nivells de significança indiquen que, ben al contrari del que succeïa amb els

coeficients de correlació, són l'ET i el PE normatiu els que estableixen grups de dades amb una diferència més significativa, amb valors més baixos de DOC i CDOM per als embassaments amb bona qualitat i valors més elevats per als embassaments amb qualitat dolenta. Si tenim en compte el nombre de paràmetres que intervenen en cada índex (només quatre a l'ET, set al PE normatiu i fins a onze al PE experimental) el vincle entre el nivell de qualitat i la relació CDOM-DOC resulta ser més fort quan menys paràmetres intervenen en el càlcul de l'índex, ja que els paràmetres inclosos i que afecten a la matèria orgànica (la concentració de clorofil·la  $a$  i la transparència) condicionen en un major grau el resultat final de l'índex.

La validació (Taula 5.9), utilitzant totes les mostres de l'estudi (307), dels algorismes obtinguts a partir de les relacions establertes entre el CDOM i el DOC amb un elevat coeficient de determinació, i que a més havien establert grups de mostres estadísticament diferents (TRH, concentració de clorofil·la  $a$ , ET i PE normatiu), va demostrar que l'algoritme obtingut a partir de la selecció de les mostres en funció del TRH dels embassaments és el més adequat pel seu baix percentatge d'error relatiu. De forma que, l'algoritme que relaciona les concentracions de DOC i CDOM obtingut amb mostres d'embassaments amb un baix TRH, és un bon algoritme per a determinar el DOC a partir de dades de CDOM.

Les dades del fluorímetre de laboratori han resultat tenir una millor correlació amb el DOC. Però al llarg de tot l'estudi, s'ha demostrat que el fluorímetre de camp i el de laboratori mesuren el mateix i, a més a més, dels resultats dels dos s'extrauen les mateixes conclusions. Aleshores, podem afirmar que l'ús d'un o d'altre fluorímetre és indiferent en quant a eficàcia; en canvi si parlem d'eficàcia el fluorímetre de camp és molt més eficaç, ja que es va poder agafar molta més informació en menys temps i sense fer cap manipulació de les mostres. Però, per a que els resultats siguin fidedignes s'ha

de tenir molta cura en el seu calibrat i manteniment, ja que la part tecnològica i de configuració dels fluorímetres i analitzadors poden portar problemes en la mesura dels valors reals.

En un sistema tan complex com la conca hidrogràfica del riu Ebre, ha quedat demostrat que no és fàcil establir una relació CDOM-DOC per a tots els embassaments, ja que aquesta relació es veu molt alterada pels paràmetres que li afecten i que varien per a cada embassament. Podem afirmar que per a la gran majoria dels embassaments sí que es pot establir aquesta relació, ja que les concentracions de clorofil·la *a* són generalment baixes, però s'ha observat que la relació CDOM-DOC més forta es produeix amb concentracions de DOC i CDOM mitjanes, tenint en compte el rang de valors en l'àrea d'estudi, i que aquesta relació es debilita amb concentracions baixes i elevades.

Principalment, els estudis que es realitzen sobre el CDOM i el DOC es centren en aigües superficials, mentre que hi ha pocs estudis de les zones profundes. En aquest estudi s'ha comprovat que tot i que el DOC és més abundant en superfície, l'augment de DOC en profunditat anava majoritàriament associat a embassaments amb fons anòxics i per tant amb un estat ecològic dolent. Així, les mesures de la concentració de CDOM a l'estiu ens proporcionarien informació que ens permetria prendre mesures per a seguir les recomanacions establertes per Armengol *et al.* (2009), que indiquen que l'única possibilitat de renovar l'aigua del fons és fer un desguàs pel fons en períodes hidrològics "humits". Ja que en aquest desguàs s'ha de tenir en compte que el riu rebrà aigües carregades de matèria orgànica i anòxiques i que poden alterar l'estat del sistema fluvial, així com la qualitat dels embassaments d'aigües avall, principalment si són embassaments per a abastiment d'aigües domèstiques. Un bon moment per a dur a terme aquests desguàs seria el període estival si el desguàs de fons es combina amb un de superfície, diluint així l'aigua de fons. El motiu de fer el desguàs en estiu, aprofitant el mateix per a



cultius agrícoles, té beneficis perquè gran part de la matèria orgànica es degradarà per fotodegradació, ja que l'exposició de CDOM a la radiació solar pot resultar en la fotòlisi directa de CO<sub>2</sub> (Granéli *et al.* 1996). I a més, la possibilitat d'una aportació de matèria orgànica al sistema fluvial per escorrentia és molt baixa.

## 6. ÚS DE LA TELEDETECCIÓ EN L'ANÀLISI I SEGUIMENT DE LA QUALITAT DE L'AIGUA

---

### INTRODUCCIÓ

Actualment, des de l'aprovació de la DMA, tots els governs europeus tenen la responsabilitat de supervisar la qualitat de les seues masses d'aigua. Però disposar dels recursos econòmics adequats per al seguiment de totes les seues masses d'aigua, mitjançant les metodologies *in situ*, cada vegada és més difícil. Així, per a millorar la gestió i la qualitat dels recursos aquàtics es requereixen més esforços, entre els quals l'aplicació de sistemes d'observació de la Terra és una tècnica que actualment està donant una contribució essencial (Lindell *et al.*, 1999). Aquesta importància es fa notar en l'augment de publicacions que apliquen la teledetecció a les masses d'aigua, les quals han augmentat un 4 % anual des de l'any 2000 fins a l'any 2013 respecte al total de publicacions en teledetecció (Hestir *et al.*, 2015b).

Tot i l'augment de publicacions, cal remarcar que la majoria d'aquestes estudien mars i oceans (ecosistemes amb aigües conegudes com “cas 1”) més homogènies i menys òpticament complexes que les aigües epicontinentals i costaneres (aigües conegudes com “cas 2”) que contenen major presència de components òpticament actius com el fitoplàncton, el CDOM i el trípton (part del sèston formada per materials detrítics en suspensió en l'aigua, segons el diccionari de l'Institut d'Estudis Catalans) (DIEC, 2016). Aquests components juntament amb les propietats òptiques de l'aigua formen les propietats òptiques inherents de l'aigua (IOP).

A aquesta major complexitat de les masses d'aigua epicontinentals s'ha d'afegir la limitació deguda a la tecnologia dels sensors. La presència de sensors amb una bona resolució espacial i radiomètrica no és molt freqüent i, majoritàriament, els sensors amb bona resolució radiomètrica (amplitud de les bandes), adients per a l'anàlisi de les masses d'aigua, no van acompanyats d'una bona resolució espacial (mesura dels píxels).

Els sensors amb una bona resolució radiomètrica i no tan bona resolució espacial són útils per a la teledetecció satel·litària en mars i oceans, però no per a aigües epicontinentals on la superfície de les masses d'aigua és reduïda, sent la resolució espacial un dels principals factors limitants en la utilització de la teledetecció satel·litària en ecosistemes d'aigua dolça (Ozesmi & Bauer, 2002).

Així, per tal de poder treballar amb sensors amb una bona resolució espacial, imprescindible en aquests tipus d'estudis, s'ha de renunciar a una bona resolució radiomètrica. Tradicionalment la teledetecció dels sistemes d'aigua dolça ha estat limitada per la tecnologia dels sensors, degut a que les missions actuals i passades no estaven proveïdes de les mesures de resolució necessàries per a resoldre per complet les propietats i processos dels ecosistemes d'aigua dolça (Hestir *et al.*, 2015b). Per aquests motius, en aquest treball triarem per a l'obtenció de dades el sensor OLI (Operational Land Imager) en funcionament des de l'abril de 2013, a bord del satèl·lit Landsat-8 de la NASA i el USGS dels Estats Units d'Amèrica.

En general, l'obtenció d'informació de les masses d'aigua a través de la teledetecció es pot fer mitjançant dos tècniques: l'empírica i l'analítica. Els algorismes empírics són relativament simples d'obtenir i d'utilitzar, i es basen en relacions estadístiques entre un paràmetre de qualitat de l'aigua mesurat *in situ* i el senyal digital del satèl·lit. Aquests algorismes generalment produeixen resultats robustos per a les àrees i els conjunts de dades de què es deriven (Matthews, 2011). Però són particularment sensibles a canvis en la composició

específica dels components de l'aigua quan les condicions de l'entorn canvien (IOCCG, 2000).

D'altra banda, la tècnica analítica utilitza les IOP i les propietats òptiques aparents de l'aigua en un model per a calcular la reflectància de l'aigua en funció de la dels seus constituents. Després, per a una certa reflectància mesurada pel sensor, amb les correccions necessàries, una inversió del model podria revelar els constituents i les seues concentracions a l'aigua (Lindell *et al.*, 1999). L'enfocament analític és generalment complex i exigeix de mesures i del coneixement de les IOP locals o regionals per a desenvolupar un model directe robust. Sovint, açò requereix molt de treball de camp, així com de la practica d'algoritmes i temps de càlcul (Matthews, 2011).

Actualment l'enfocament empíric és el més utilitzat, i el gran nombre d'estudis recents que utilitzen aquest enfocament demostra que els algoritmes empírics tenen la capacitat de proporcionar informació fiable sobre les aigües continentals i de transició (Matthews, 2011).

En la revisió bibliogràfica realitzada per Matthews (2011), s'observa que els estudis recents en la teledetecció d'aigües epicontinentals i costaneres s'han centrat principalment en determinar la concentració de clorofil·la *a*, seguit d'estudis dels SS i la  $Z_{DS}$ . Però, al llarg dels últims 15 anys ha augmentant el nombre d'estudis sobre el CDOM. Tots aquests elements afecten a la claredat de l'aigua, ja que formen part de les IOP que varien entre masses d'aigua i a l'interior d'aquestes. És per aquest motiu que aquestes variables són tant complicades de determinar a les masses d'aigua dolça.

Aquesta variació de les IOP depèn molt de la zona d'estudi, i la conca de l'Ebre (com s'ha comprovat als capítols anteriors d'aquest treball) presenta masses d'aigua ben heterogènies. Per tant, en funció de quin component predomine a l'aigua la claredat pot estar dominada per les algues i la matèria en

suspensió relacionada amb aquestes, contenir alts nivells de CDOM que absorbeixen la llum, la qual cosa també afecta a la claredat i a la resposta en el sensor del satèl·lit, o estar limitada pels sediments en suspensió en llocs on l'erosió del sòl és un problema (Brezonik *et al.*, 2005).

Atenent als paràmetres més estudiats en teledetecció i els components que afecten a les característiques òptiques de l'aigua, les variables estudiades als capítols precedents i que seran objecte d'estudi en el present capítol, es troben entre les més utilitzades i les que afecten a les característiques òptiques en la majoria de masses de l'aigua: la  $Z_{DS}$ , la concentració de clorofil·la  $a$ , i la concentració de CDOM.

La  $Z_{DS}$  derivada de les dades obtingudes per teledetecció, essencialment, mostra canvis en la càrrega de partícules grosses. No obstant això, és un indicador raonable de les condicions tròfiques (abundància algal), excepte en les aigües amb molt de CDOM i amb baixa concentració de clorofil·la  $a$  i en aigües amb turbolesa no algal (partícules inorgàniques, argila, carbonat càlcic, etc...) que també plantegen problemes (Brezonik *et al.*, 2005). A més, la claredat de l'aigua és una informació que es relaciona directament amb la percepció humana de la qualitat de l'aigua. Per tot açò, la  $Z_{DS}$  és valuosa per als científics i important des d'una perspectiva de gestió de l'aigua.

La clorofil·la  $a$  és una variable de gran importància en l'ecologia i la gestió de l'aigua, ja que proporciona una aproximació a la biomassa del fitoplàncton, indicador de l'eutrofització i la producció primària. Motius suficients per a que haja estat examinada per gairebé tots els investigadors en aquesta disciplina, tot i ser una de les variables més complicades a l'hora de desenvolupar algorismes, almenys si es busca una relació de tipus universal.

La importància del DOM radica en el seu important paper al cicle biogeoquímic global del carboni i, per tant, és molt interessant estimar la

quantitat de DOM en la superfície de l'aigua a través del seu component òpticament actiu (CDOM) mitjançant sensors remots per a millorar la comprensió del cicle global del carboni, clau en els models climàtics globals.

Per a la determinació d'aquest tres paràmetres mitjançant la teledetecció, es van utilitzar imatges proporcionades pel sensor OLI (a bord del satèl·lit Landsat 8) que descriurem més endavant, amb l'objectiu d'augmentar la resolució espacial i temporal de les variables estudiades, a més de poder calcular l'estat ecològic de totes les masses d'aigua, i complementar així els programes de mostreig existents sense que l'augment de les despeses siga inassequible per les autoritats competents.

## **METODOLOGIA**

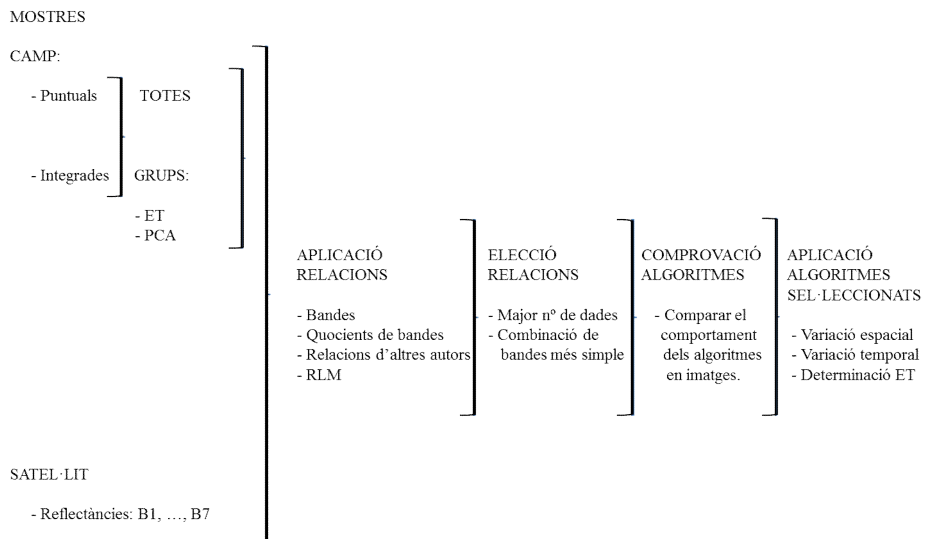
Durant els anys 2013, 2014 i 2015, es van recopilar dades amb la finalitat d'elaborar d'algoritmes que serviren per a determinar les variables estudiades als capítols anteriors (transparència, concentració de clorofil·la *a* i concentració de CDOM) mitjançant imatges de satèl·lit. Per aquest motiu, a més d'utilitzar les mostres agafades prop de la presa (integrades i puntuals dins de la  $Z_{DS}$ ), es van agafar mostres addicionals quan era possible, sempre a una distància mínima de 300 m des del punt principal i a 2-3 m de profunditat. L'ús de mostres integrades en aquest estudi, tot i que la major part de la llum del Sol que entra en un cos d'aigua clara és absorbida aproximadament dins dels primers 2 m de la superfície (Lillesand *et al.*, 2014), és deguda a que la metodologia de la CHE (en aplicació de la DMA) exigeix l'anàlisi d'una mostra integrada per a determinar la qualitat d'una massa d'aigua. Per tant, un resultat favorable en l'ús d'aquestes mostres en teledetecció serviria per a que, en un futur, s'utilitzaren aquestes per a fer les comprovacions pertinents en l'aplicació dels algoritmes calculats, i així no seria necessari processar una mostra addicional.

De totes les mostres agafades durant el període de mostreig, només es van poder utilitzar un total de 38 mostres integrades i 31 mostres puntuals, on algunes mostres integrades i puntuals del punt principal, prop de la presa, coincideixen en el temps i en les coordenades GPS. El nombre d'imatges de Landsat 8 coincidents temporalment amb 51 punts de mostreig va ser de 26, distribuïdes segons la taula 6.1.

**Taula 6.1.** Tipus de mostres i nombre d'imatges emprades per any.

	Integrades	Puntuals	Imatges
2013	9	6	8
2014	13	9	10
2015	16	16	8
<b>TOTAL</b>	<b>38</b>	<b>31</b>	<b>26</b>

En primer lloc, i abans de començar a comentar els procediments metodològics, s'ha elaborat un xicotet esquema (Fig. 6.1) per a il·lustrar pas a pas, d'una manera senzilla, el camí seguit al llarg del present estudi per a aconseguir els algoritmes adients per a les 3 variables en qüestió.



**Figura 6.1.** Esquema metodològic seguit per a l'obtenció dels algoritmes de les variables estudiades. Nota: PCA = Anàlisi de components principals, RLM = Regressió lineal múltiple.

## Treball de camp

Donada la possibilitat d'utilitzar diversos procediments per a l'obtenció de les variables a estudiar en aquest capítol, el primer que férem va ser decidir, en funció de la disponibilitat de mostres i l'adequació a l'estudi, quines dades eren més adients per al nostre propòsit. Així, per a l'estudi de la transparència es va utilitzar la  $Z_{DS}$  (Capítol 3), ja que la poca penetració de la llum del Sol dins d'una massa d'aigua dificulta l'ús de la  $Z_{eu}$ . Per a la concentració de clorofil·la  $a$  (Metodologia general), es van utilitzar els valors obtinguts amb el mètode espectrofotomètric, degut a l'absència de dades del fluorímetre de camp per a les mostres addicionals i per problemes tècnics amb el cromatògraf. I per a la concentració de CDOM (Capítol 5), es van utilitzar les dades del fluorímetre de laboratori degut a l'absència de dades del fluorímetre de camp per a les mostres addicionals.

Com s'ha observat als capítols precedents, els paràmetres estudiats tenen una variabilitat que demostra l'heterogeneïtat de les masses d'aigua de la zona d'estudi. Aquesta característica ens va fer reflexionar sobre la dificultat d'obtenir algorismes aplicables a totes les masses d'aigua. En aquest sentit, es va decidir que a més de buscar un algorisme utilitzant totes les dades de camp disponibles conjuntament (separant mostres integrades i puntuals de les variables clorofil·la  $a$  i CDOM), es faria una classificació dels embassaments en funció de les seues IOP, mitjançant un procediment directe i un altre indirecte.

Per a una classificació directa dels embassaments en funció de les IOP, es va aplicar un mètode d'ordenació multivariant utilitzant el paquet estadístic MVSP. El mètode emprat fou l'anàlisi de components principals (PCA) utilitzant 5 variables: les tres variables objecte d'estudi en aquest capítol ( $Z_{DS}$ , la concentració de clorofil·la  $a$  i la concentració de CDOM), el DOC (Capítol 5) i la terbolesa (Metodologia general). No es van considerar els SS perquè no es disposava d'aquesta mesura de les mostres puntuals.



De forma indirecta es van estudiar els embassaments en funció del seu ET, ja que és l'índex de qualitat més influenciat per les IOP. Concretament per la concentració de clorofil·la *a* (com s'ha demostrat al capítol 4) i per la transparència de l'aigua en forma de  $Z_{DS}$ .

### Característiques del sensor

En el present treball es van utilitzar imatges procedents del satèl·lit Landsat 8. El Landsat 8 és fruit d'una col·laboració entre la NASA i U.S. Geological Survey (USGS), i adquireix mesures globals de moderada resolució de les regions terrestres i polars de la Terra en l'ona visible, en l'infraroig (proper i d'ona curta) i en l'infraroig tèrmic (Taula 6.2).

**Taula 6.2.** *Detalls de la resolució radiomètrica i espacial del Landsat 8. Sensors OLI (Imatges de la terra operatives) i TIRS (Sensors infrarojos tèrmics). Modificat de <http://landsat.usgs.gov/landsat8.php>*

Banda	Descripció	Resolució espacial (m)	Longitud d'ona ( $\mu\text{m}$ )
1 (B1)	Costaner/Aerosols	30	0,435 – 0,451
2 (B2)	Blau	30	0,452 – 0,512
3 (B3)	Verd	30	0,533 – 0,590
4 (B4)	Roig	30	0,636 – 0,673
5 (B5)	Infraroig proper	30	0,851 – 0,879
6 (B6)	Infraroig d'ona curta 1	30	1,566 – 1,651
7 (B7)	Infraroig d'ona curta 2	30	2,107 – 2,294
8	Pancromàtica	15	0,503 – 0,676
9	Cirrus	30	1,363 – 1,384
10	Infraroig tèrmic 1	100	10,60 – 11,19
11	Infraroig tèrmic 2	100	11,50 – 12,51

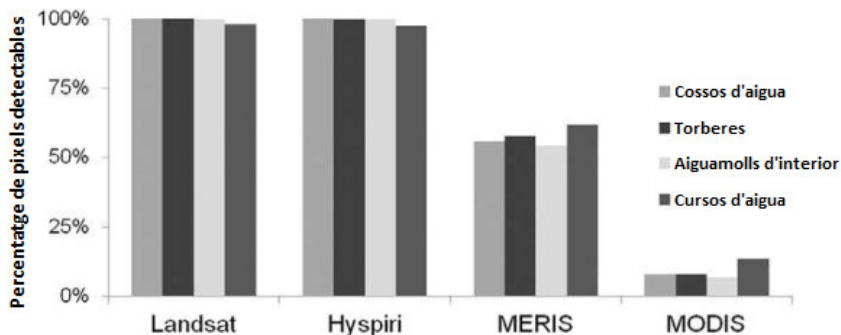
El sensor a bord del satèl·lit Landsat 8 s'anomena OLI, i va ser dissenyat per a estudiar el sòl. Per tant, som conscients de les seues mancances per a l'anàlisi de masses d'aigua. En aquest sentit, tot i que alguns científics en teledetecció afirmen que els sensors per a terra no són adequats per a la recerca en medis aquàtics (degut a la seua baixa *resolució espectral*) s'han realitzat diversos treballs amb resultats satisfactoris utilitzant sensors de baixa resolució

espectral molt semblants, com TM (Thematic Mapper) del Landsat 5 i ETM+ (Enhanced Thematic Mapper Plus) del Landsat 7 (Taula 6.3).

**Taula 6.3.** Alguns treballs sobre les variables a estudiar utilitzant sensors de baixa resolució espectral.

	$Z_{DS}$	Cif. $a$	CDOM
TM L5	Lathrop & Lillesand, 1986 Serrano <i>et al.</i> , 1997 Peña & Serrano, 1998 Giardino <i>et al.</i> , 2001 Härmä <i>et al.</i> , 2001 Duan <i>et al.</i> , 2009 Doña <i>et al.</i> , 2015	Serrano <i>et al.</i> , 1997 Peña & Serrano, 1998 Giardino <i>et al.</i> , 2001 Lindell <i>et al.</i> , 1999 Östlund <i>et al.</i> , 2001 Doña <i>et al.</i> , 2015	Griffin <i>et al.</i> , 2011 Kutser, 2012
ETM+ L7	Doña <i>et al.</i> , 2015	Chen <i>et al.</i> , 2008 Doña <i>et al.</i> , 2015	Kallio <i>et al.</i> , 2008 Griffin <i>et al.</i> , 2011 Kutser, 2012

Una de les millors característiques d'aquest sensor és la seua *resolució espacial*, ja que és molt adient per a la mesura del conjunt de masses d'aigua que es van a tractar. Amb la resolució espacial del Landsat 8 es poden observar gairebé tots els sistemes aquàtics d'Europa (Fig. 6.2).

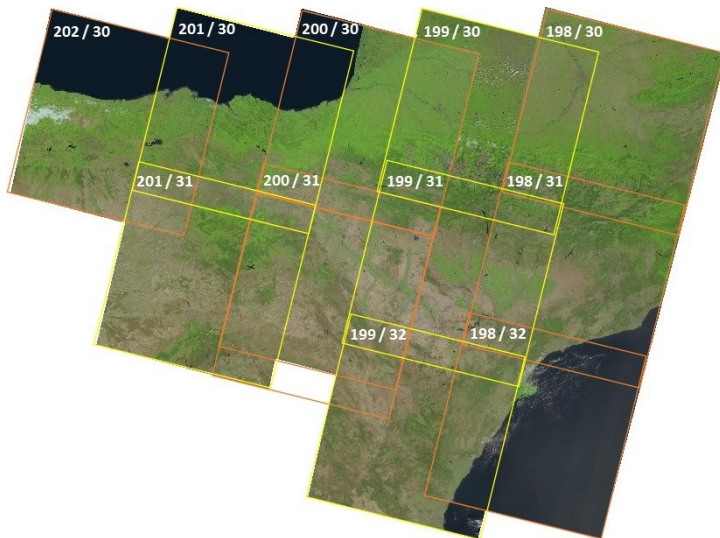


**Figura 6.2.** Sistemes aquàtics observables des de sensors satel·litaris amb diferent resolució espacial a Europa. Font: Hestir *et al.*, 2015b

Aquesta resolució espacial es pot mantenir gràcies a la bona *resolució o capacitat radiomètrica* de 12 bits, que determina el nivell mínim de lluminositat o reflectància que un sensor pot detectar per banda espectral de forma fiable i

que depèn de la digitalització del sensor (Hestir *et al.*, 2015b). És necessari, per tant, un sensor sensible per mesurar els petits canvis en l'escàs senyal de radiància de l'aigua, fortament afectat per la variabilitat atmosfèrica, les reflexions de la interfície aire-aigua i la refracció directa i difusa del cel i la llum solar (Brando & Dekker, 2003; Wettle *et al.*, 2004; Hochberg *et al.*, 2011; Hu *et al.*, 2012; Hestir *et al.*, 2015b).

Pel que fa a la *resolució temporal*, les imatges es prenen amb una freqüència de 16 dies. Si tenim present que cada imatge mesura 170 km de nord a sud i 185 km d'est a oest i que la superfície d'estudi (la conca del riu Ebre) mesura uns 85.362 km<sup>2</sup>, per contenir tota la superfície s'han d'utilitzar fins a 11 escenes diferents (Fig. 6.3). Açò junt al fet que el mostreig es focalitza en l'estació estival (període de l'any amb menys probabilitat de cobertura nuvolosa) fa pensar que la resolució efectiva serà suficient. Tot i això, donades les dificultats per aconseguir una bona massa de dades coincidents, la finestra de temps entre l'adquisició de les imatges i els mostreigs de camp es va ampliar a 3 dies seguint l'exemple de Kutser (2012).



**Figura 6.3.** Conjunt de les onze imatges utilitzades amb indicació de la seua ubicació numèrica en el sistema mundial de referència (WRS2) de les imatges de la sèrie Landsat segons [http://landsat.usgs.gov/worldwide\\_reference\\_system\\_WRS.php](http://landsat.usgs.gov/worldwide_reference_system_WRS.php).

## Algoritmes

Actualment podem trobar una gran diversitat d'algoritmes obtinguts a partir de la relació entre diferents bandes de longituds d'ona o combinacions d'aquestes i les variables a estudiar en el present capítol, com es pot observar als estudis de Matthews, (2011); Zhu *et al.*, (2014) i Hestir *et al.*, (2015b). Tenint-ho present, per a buscar la millor relació entre les dades de reflectància i els paràmetres considerats, per a la regió i període d'estudi, es van analitzar diverses possibilitats d'ús de les dades de reflectància: bandes, quocients de bandes, relacions establertes per altres autors i finalment, si no s'havien obtingut bons resultats, regressions lineals múltiples (RLM) (Taula 6.4).

La presència de dues bandes del sensor OLI situades en l'interval de longituds d'ona del blau (400-500 nm), la B1 i la B2, ens va dur a comprovar i constatar la forta relació que hi havia entre ambdós ( $r = 0,98$ ;  $p = 0,001$ ;  $n = 51$ ), i, com a conseqüència, decidir utilitzar les dues bandes com a representatives del blau.

**Taula 6.4.** Relacions establertes entre les dades de camp i les dades de reflectància.

Paràmetre	Bandes	Quocients teòrics	Relacions d'altres autors	RLM	
CLOROFIL·LA <i>a</i>	B4	Roig/Blau B4/B1 i B4/B2	Lindell <i>et al.</i> , 1999	B5/(B2+B3+B5)	B1, ..., B7 LnB1, ..., Ln7
		Verd/Blau B3/B1 i B3/B2	Giardino <i>et al.</i> , 2001	Blau/Verd B1/B3 i B2/B3	
TRANSPARÈNCIA (Z <sub>DS</sub> )	B4	Roig/Blau B4/B1 i B4/B2	Lathrop & Lillesand, 1986	Ln3	B1, ..., B7 LnB1, ..., Ln7
			Härmä <i>et al.</i> , 2001	(B1-B5)/(B4-B5) (B2-B5)/(B4-B5)	
CDOM	B2	Blau/Roig B1/B4 i B2/B4	Kallio <i>et al.</i> , 2008 Kuster, 2012	Verd/Roig B3/B4	B1, ..., B7 LnB1, ..., Ln7

A continuació s'explicaran, per a cadascuna de les variables estudiades, les bandes o combinacions de bandes que s'utilitzaran per a intentar buscar un algoritme que relacione les reflectàncies detectades pel sensor OLI i els valors de les mostres recollides en camp. Però, abans, cal destacar que les RLM seran l'últim recurs per a establir una relació amb un bon coeficient de determinació, prioritant les relacions teòriques, ja que l'explicació causal d'aquestes és deficient i la seua aplicabilitat limitada. Les RLM es duran a terme inicialment amb les primeres 7 bandes del sensor i posteriorment s'eliminaran aquelles bandes que influeixen menys en la relació, fins a trobar la  $R^2$  ajustada més elevada i l'error típic més menut.

*Transparència:  $Z_{DS}$*

La  $Z_{DS}$ , com a forma de determinar la penetració de la llum, és una de les variables limnològiques mes àmpliament utilitzades, ja que la transparència ha estat reconeguda com una variable rellevant a mesurar en programes de monitoratge de la qualitat de l'aigua, i hauria de ser utilitzada per a detectar l'impacte antropogènic degut al dragat, l'erosió i l'eutrofització (Iannuzi *et al.*, 1996; Ruffink, 1998; Wang *et al.*, 1999; Montes-Hugo *et al.*, 2003). En aquest sentit, hi ha un gran nombre d'estudis que utilitzen imatges del programa Landsat per calcular la  $Z_{DS}$ , i en la majoria d'aquests s'utilitzen regressions lineals simples amb bandes o quocients de bandes (Matthews, 2011).

S'ha de tenir en compte que en la majoria de casos, la relació de la  $Z_{DS}$  amb la llum no és lineal, i s'utilitza la transformació logarítmica de la  $Z_{DS}$  per a les regressions. Per aquest motiu, totes les relacions s'establiran tant amb la  $Z_{DS}$  com amb el logaritme natural (Ln) de la  $Z_{DS}$ .

En primer lloc, i de forma general, en l'elaboració d'algoritmes empírics per a calcular la  $Z_{DS}$  (o claredat de l'aigua) s'utilitzen bandes en el roig, a causa de la relació directa i positiva entre la reflectància en el roig i la

càrrega de partícules grosses i la consegüent dispersió de la llum. Per tant, quan la claredat de l'aigua ( $Z_{DS}$ ) disminueix, la brillantor en el roig normalment augmenta (Matthews, 2011). Així, en primer lloc es va decidir relacionar el nostre banc de dades amb la B4 (636-673 nm).

En segon lloc, es va decidir utilitzar el quocient roig-blau, vist que la reflectància en el blau, dominada per l'absorció del fitoplàncton, CDOM i detritus, pot servir per normalitzar la brillantor en el roig (Matthew, 2011). D'aquesta manera, com el sensor OLI té dues possibilitats per utilitzar una banda situada en el blau (B1 i B2), una opció fou emprar el quocient de la B4 (636-673 nm) i la B1 (435-451 nm), que anomenarem B4/B1, i l'altra utilitzar el quocient de la B4 (636-673 nm) i la B2 (452-512 nm), que anomenarem B4/B2.

En tercer lloc, es van comprovar tres relacions establertes per altres autors utilitzant imatges Landsat TM. El primer estudi es va elegir perquè utilitzava un rang de dades de  $Z_{DS}$  similar al que havíem obtingut al capítol 3, entre 0,6 i 8,75 m, i un gran nombre de punts de referència. És la relació establerta per Härmä *et al.* (2001) on van utilitzar 85 mostres –amb un rang de 0,4 a 7 m– i van obtenir una  $R^2$  de 0,81. Aquest estudi utilitza el quocient entre el blau i el roig, però primer resta a les bandes la reflectància d'una banda situada en l'infraroig proper, perquè aquesta tècnica redueix els efectes atmosfèrics i de la superfície en el sensor alhora que millora l'ajust dels algoritmes, ja que les bandes en l'infraroig estan correlacionades amb la terbolesa i la matèria en suspensió. Amb les bandes disponibles al sensor OLI, es va utilitzar la B5 (851-879 nm) situada en l'infraroig proper, les dues bandes en el blau (B1 i B2), per separat, i la banda en el roig (B4), quedant dues equacions com aquestes:  $(B1-B5)/(B4-B5)$  i  $(B2-B5)/(B4-B5)$ .

El segon estudi també es va elegir per utilitzar un rang de dades de  $Z_{DS}$  similar al que havíem obtingut al capítol 3. A l'estudi de Lathrop & Lillesand (1986), el rang de dades anava de 0,5 a 9 m, però només van utilitzar 9 mostres i

van obtenir una  $R^2$  de 0,98. En la seua relació utilitzaren el Ln de la banda 2 (TM), situada en el verd. Per tant, nosaltres relacionarem la  $Z_{DS}$  amb el Ln de la B3 (533-590 nm).

El tercer estudi, en canvi, es va elegir per tractar només aigües molt clares. Giardino *et al.* (2001), al seu estudi de llacs sub-alpins, van treballar amb un rang de dades entre els 4,6 i els 6,8 m, utilitzaren 4 mostres i van obtenir un  $R^2$  de 0,85. Per aconseguir aquest resultat van utilitzar el quocient blau/verd que, tenint en compte les bandes de que disposa el sensor OLI, poden establir-se dos quocients, un amb les reflectàncies de la B1 (435-451 nm) i la B3 (533-590 nm), que anomenarem B1/B3, i l'altre amb les reflectàncies de la B2 (452-512 nm) i la B3 (533-590 nm), que direm B2/B3.

#### *Concentració de clorofil·la a*

En primer lloc es va tenir en compte la longitud d'ona que empraven els fluorímetres de camp per a l'obtenció de la concentració de clorofil·la *a*, el punt de màxima absorció de la clorofil·la *a*. El par d'emissió-excitació per al PhytoFlash era 440/680 i per al Chlorophyll WETStar 460/695, per tant es va decidir relacionar la reflectància de la B4 (636-673 nm) amb la concentració de clorofil·la *a*, ja que és la banda que més s'aproxima a la longitud d'ona en que els fluorímetres de camp mesuren la fluorescència.

En segon lloc, per buscar quocients teòrics de bandes, s'ha de tenir present que per recuperar la concentració de clorofil·la *a* a partir de mesures de reflectància hi ha longituds d'ona de particular importància: a 445 nm (B1) i 665 nm (B4) es situen els pics d'absorció de la clorofil·la, mentre que a 520 nm i 550 nm (B3) es situen els mínims d'absorció (Arenz *et al.*, 1996). Per tant, seguint el model suggerit per Gitelson *et al.* (1993 i 1996) i Han & Jordan (2005), un quocient amb la reflectància en el roig (B3 TM, 631-692 nm) i en el blau (B1 TM, 441-514 nm) pot ser útil en aquest sentit, ja que la concentració

de clorofil·la  $a$  és directament proporcional a la magnitud de la reflectància a la banda 3 (TM) a causa de la influència del pic de reflectància en el roig, i inversament proporcional a la del blau, com a conseqüència del màxim d'absorció de la clorofil·la en aquesta longitud d'ona. Però, a baixes concentracions de clorofil·la  $a$  ( $<20 \mu\text{g L}^{-1}$ ), sembla que el quocient verd/blau pot ser més adequat, ja que la correlació amb la concentració de clorofil·la  $a$  es desplaça lleugerament cap a longituds d'ona inferiors al roig (Gitelson *et al.*, 1993; Östlund *et al.*, 2001).

Tenint en compte aquestes pautes i les bandes de que disposa el sensor OLI, hi havia 4 possibilitats per a utilitzar un quocient de bandes acomplint les característiques anteriors. Dos opcions eren emprar el quocient de la B4 (636-673 nm) amb la B1 (435-451 nm) i la B2 (452-512nm), anomenats B4/B1 i B4/B2 respectivament. Les altres dues opcions consistien en aplicar el quocient de la B3 (533-590 nm) amb la B1 (435-451 nm) i la B2 (452-512nm), identificats com B3/B1 i B3/B2 respectivament.

En tercer lloc, per a buscar una combinació de bandes utilitzada per altres autors es van intentar buscar estudis amb un rang de dades similar al que havíem obtingut al capítol 4, que anava de 0,23 a 33,28  $\mu\text{g L}^{-1}$ , i amb el major nombre de punts de referència. El treball elegit va ser el de Lindell *et al.* (1999), on es relaciona la concentració de clorofil·la  $a$  amb el verd cromàtic, calculat a partir del quocient entre una banda en el verd i el sumatori de bandes en el blau, verd i roig. Per a l'estudi en qüestió es van utilitzar 23 punts de referència amb valors des de 2,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  fins a 27,4  $\mu\text{g L}^{-1}$ , amb un  $R^2$  de 0,74.

En el nostre cas, les dues combinacions de bandes possibles serien:

$$B3/(B1+B3+B4) \quad \text{i} \quad B3/(B2+B3+B4)$$



*Concentració de matèria orgànica dissolta cromofòrica*

De la mateixa manera que es va fer amb la clorofil·la *a*, en primer lloc es va tenir en compte quina longitud d'ona s'havia emprat amb el fluorímetre de camp per a l'obtenció del CDOM fluorescent, el par d'emissió excitació 370/460. Així, es va decidir relacionar la reflectància de la B2 (452-512 nm) amb la concentració de CDOM, ja que aquesta banda comprèn la longitud d'ona de 460 nm.

En segon lloc, en referència als quocients teòrics de bandes, s'ha de tenir en compte que els algoritmes que utilitzen quocients de bandes de reflectància en el blau (400-500 nm) amb bandes de reflectància en el verd o vermell (500-700 nm) han demostrat estar ben correlacionats amb el CDOM (Kutser *et al.*, 1998). Per tant, es va decidir utilitzar el quocient blau/roig perquè el rendiment dels algoritmes empírics en aigües continentals complexes es pot millorar significativament mitjançant la selecció d'almenys una banda de longitud d'ona relativament llarga (>600 nm). Especialment quan les IOP de l'aigua estan fortament influenciades per components procedents de la vegetació terrestre i per elevades concentracions de clorofil·la i partícules no algals, ja que presenten una alta retrodispersió a longituds d'ona llargues, de forma que la utilització d'aquestes longituds d'ona per a l'estimació del CDOM redueix els possibles efectes de la matèria particulada (Zhu *et al.*, 2014).

Com a conseqüència de la baixa resolució espectral del sensor OLI, només hi ha dues possibilitats per utilitzar un quocient de bandes que pugui aconseguir les característiques anteriors. Una opció fou emprar el quocient de la B1 (435-451 nm) amb la B4 (636-673 nm), que direm B1/B4, i l'altra va ser utilitzar el quocient de la B2 (452-512 nm) amb la B4 (636-673 nm), i que s'anomenarà B2/B4.

En tercer lloc, atenent a altres estudis que utilitzen sensors a bord de satèl·lits Landsat, es va comprovar que el quocient de bandes més àmpliament utilitzat en diversos estudis era el quocient verd/roig. Amb el propòsit de comprovar si també era adequat per al nostre banc de dades, es va calcular el quocient entre les bandes B3 (533-590nm) i B4 (636-673 nm), que corresponen aproximadament a les mateixes longituds d'ona que les bandes 2 i 3 del sensor ETM+ a bord del Landsat 7, i que van utilitzar en els seus treballs Kutser (2012) i Kallio *et al.* (2008).

Finalment, per a tancar el cercle amb el treball realitzat al capítol 5, es van calcular les concentracions de DOC a partir de les concentracions de CDOM obtingudes a través de les reflectàncies del sensor OLI. Amb aquest fi, es va utilitzar la millor relació obtinguda entre el DOC i el CDOM i que va ser la establida en funció del TRH dels embassaments. Per comprovar si oferia uns resultats acceptables per a la seua futura aplicació, es va obtenir el RMSE i el percentatge d'error relatiu de les mostres estimades.

### **Criteris de selecció dels algorismes**

Una vegada obtingudes les dades de reflectància de totes les bandes, com s'indica a l'apartat del processament d'imatges, es van calcular les combinacions de bandes pertinents i es van relacionar amb les variables estudiades per a obtenir els coeficient de determinació de les relacions simples i les  $R^2$  ajustades de les RLM.

Donat que s'utilitzen dos tipus de mostres (integrades i puntuals), i que s'analitzen de tres formes diferents (totes juntes, en funció de l'ET i en funció dels resultats del PCA), la selecció dels algorismes es va fer en primer lloc buscant les relacions més simples i amb el major nombre de mostres utilitzades en la seua elaboració, i finalment calculant els errors dels algorismes (el RMSE i el percentatge d'error relatiu).

Una vegada elegits els algoritmes més robustos, es va comprovar la seua funcionalitat aplicant-los a imatges de Landsat 8, per a observar si es comportaven de manera lògica i coherent amb la dinàmica dels embassaments.

### **Processament d'imatges**

Per a l'obtenció de les imatges es realitzaven peticions a través de la pàgina oficial de USGS (<http://earthexplorer.usgs.gov/>) de les imatges seleccionades. Es demanaven directament imatges amb la reflectància de la superfície, i d'aquesta manera s'obtenien amb la correcció atmosfèrica pertinent i georeferenciades.

Per al tractament de les imatges es va utilitzar l'ENVI 5, un programari de processament i anàlisi geoespacial. Els següents punts indiquen la seqüència seguida:

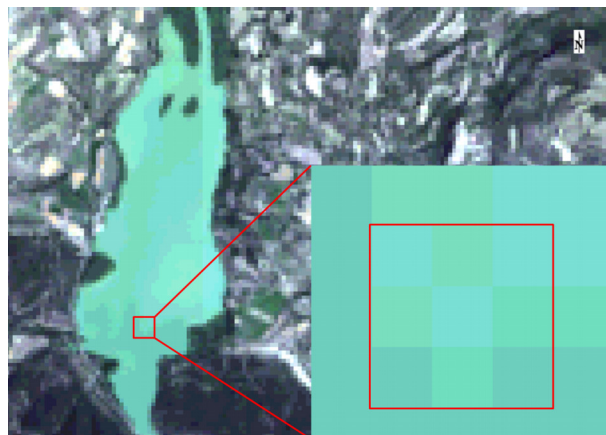
1 – Dividir les imatges per 10.000, per passar de coners digitals a reflectància. Donat que per motius aritmètics el tractament de decimals de forma digital és més complicat, i per tant, en l'obtenció de les imatges es treballa amb les dades de reflectància multiplicades per 10.000.

2 – Unir les bandes de reflectància, de la B1 fins a la B7, en una imatge conjunta. D'aquesta manera s'aconsegueix una imatge amb fals color (Fig. 6.4) on es poden identificar les masses d'aigua i amb la possibilitat d'observar els valors de reflectància de totes les bandes.



*Figura 6.4. Imatge en fals color.*

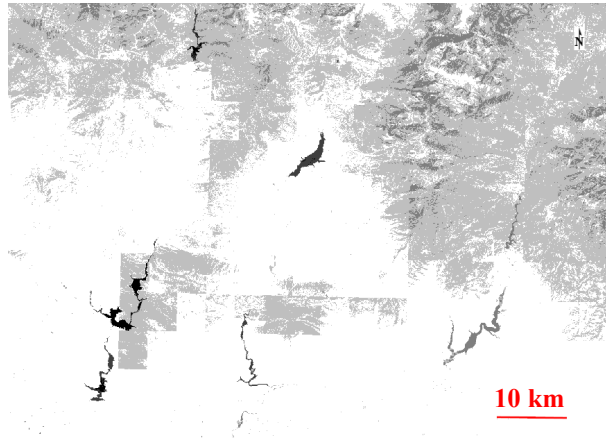
3 - Obtenir els valors de reflectància de les 7 bandes dels punts de mostreig fent servir les coordenades UTM i utilitzant el valor mitjà de 3x3 píxels per a cada punt de mostreig (Kutser, 2012). Es pot observar un exemple a la figura 6.5.



*Figura 6.5. Imatge amb l'ampliació del requadre de 3x3 píxels.*

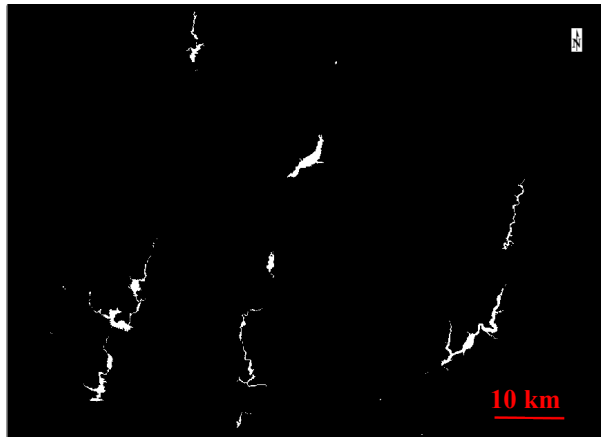
4 - Utilitzant les bandes necessàries per a cadascun dels algoritmes, es van calcular els quocients de bandes, equacions de bandes o Ln de les bandes necessàries per a les relacions que es volien establir.

5 - Aplicar els algoritmes seleccionats per a cadascuna de les tres variables estudiades per a obtenir imatges amb els valors estimats d'aquestes (Fig. 6.6).



**Figura 6.6.** Imatge resultat de l'aplicació de l'algoritme per al CDOM.

6 – Per a treballar exclusivament amb les masses d'aigua es va eliminar la informació escaient al sòl. Per aquest fi, es va construir una màscara d'aigua amb la B5, ja que és la que ofereix majors diferències entre els valors d'aigua i de terra. Així, gràcies a donar valor 0 a totes les reflectàncies de la imatge que superaven el valor màxim de reflectància de l'aigua per a eixa imatge, s'obtenia una imatge on apareixien només les masses d'aigua amb valor 1 (Fig. 6.7). Del producte d'aquesta imatge i la imatge amb els valors d'una de les variables estudiades, obtenim una imatge on només apareixen les masses d'aigua amb els valors de la variable en qüestió. Puntualment, als casos en que apareixien ombres i aquestes s'interpretaven com a aigua, es procedia a l'igual que amb la B5 però utilitzant els valors límit de la B3 entre l'aigua i les ombres, ja que aquesta oferia una diferència de valors substancial. Després s'aplicava aquesta màscara a la màscara d'aigua obtinguda amb la B5 per a eliminar les ombres.



*Figura 6.7. Màscara d'aigua.*

7- Aplicar una paleta de colors per a poder diferenciar les variacions espacials de les variables estudiades a les masses d'aigua d'una manera més visual. També es poden delimitar els rangs de colors en funció dels límits d'ET. Per poder utilitzar com a fons la imatge original en color és necessari donar un valor superior a 0 al rang de valors més baix, per exemple 0,00001, ja que així els valors 0 de la imatge resultant, després d'aplicar la màscara d'aigua, no s'acoloriran (Fig. 6.8).



*Figura 6.8. Imatge de concentració de CDOM.*

Finalment, es van aplicar els millors algorismes seleccionats a diverses imatges per a mostrar la variació espacial de les variables estudiades i la possibilitat d'utilitzar aquesta ferramenta per a determinar l'ET de tota la superfície d'aigua. També es va elaborar un exemple per visualitzar l'evolució temporal de les variables estudiades amb imatges corresponents a les 4 estacions de l'any, tot i que els algorismes s'han elaborat només amb mostres del període estival i no es disposen de mostres *in situ* de les altres estacions per a comprovar els resultats.

Els límits utilitzats per a delimitar les classes d'ET de les variables  $Z_{DS}$  i concentració de clorofil·la *a* són els mateixos que s'han indicat a la taula 4.3, a l'apartat metodològic del capítol 4. Per a la concentració de CDOM es van calcular els límits de canvi de classes a partir dels límits establerts per Thurman (1985) per a la concentració de DOC, utilitzant la relació CDOM-DOC establerta al capítol 5 per al seu càlcul (Taula 6.5).

**Taula 6.5.** Límits de canvi de classe d'ET en funció de la concentració de DOC en  $\text{mg L}^{-1}$  de C. Font: Thurman, 1985.

Tipus de llac	Concentració de DOC	
	Mitjana	Rang
<b>Oligotròfic</b>	<b>2<sup>1</sup></b>	<b>1 - 3</b>
<b>Mesotròfic</b>	<b>3<sup>1</sup></b>	<b>2 - 4</b>
<b>Eutròfic</b>	<b>10<sup>2</sup></b>	<b>3 - 34</b>
<b>Distròfic</b>	<b>30<sup>3</sup></b>	<b>20 - &gt;50</b>

<sup>1</sup>Llacs húmics pobres amb DOC principalment d'origen al·lòcton

<sup>2</sup>Llacs húmics intermedis amb DOC principalment d'origen autòcton

<sup>3</sup>Llacs húmics rics amb DOC majoritàriament al·lòcton

## RESULTATS

Els resultats de les cinc variables emprades en aquest capítol (Annex IV, taula IV.A), com s'ha vist als capítols precedents, mostren una gran variabilitat si observem la seua desviació estàndard.

Els valors de  $Z_{DS}$  van mostrar una major variabilitat respecte als valors del capítol 3, amb un rang de dades que variava entre els 0,8 i els 17 m de profunditat, amb una mitjana de  $3,8 \pm 2,5$  m. Mentre que la resta de variables es van mantenir dins dels rangs de valors observats als capítols precedents. Així, la terbolesa observada va anar de les 0,21 a les 14,64 UAF i una mitjana de  $3,3 \pm 2,7$  UAF; els valors de concentració de clorofil·la  $a$  es van situar entre els 0,54 i els 22,58  $\mu\text{g L}^{-1}$  amb una mitjana de  $4,0 \pm 4,0$   $\mu\text{g L}^{-1}$ ; els valors de CDOM van oscil·lar entre els 27,16 i els 161,79 QSE amb una mitjana de  $85,1 \pm 31,4$  QSE, i el DOC, amb una mitjana de  $2,4 \pm 1,3$   $\text{mg L}^{-1}$  va fluctuar entre els 0,29 i els 6,15  $\text{mg L}^{-1}$ .

### Anàlisi de components principals

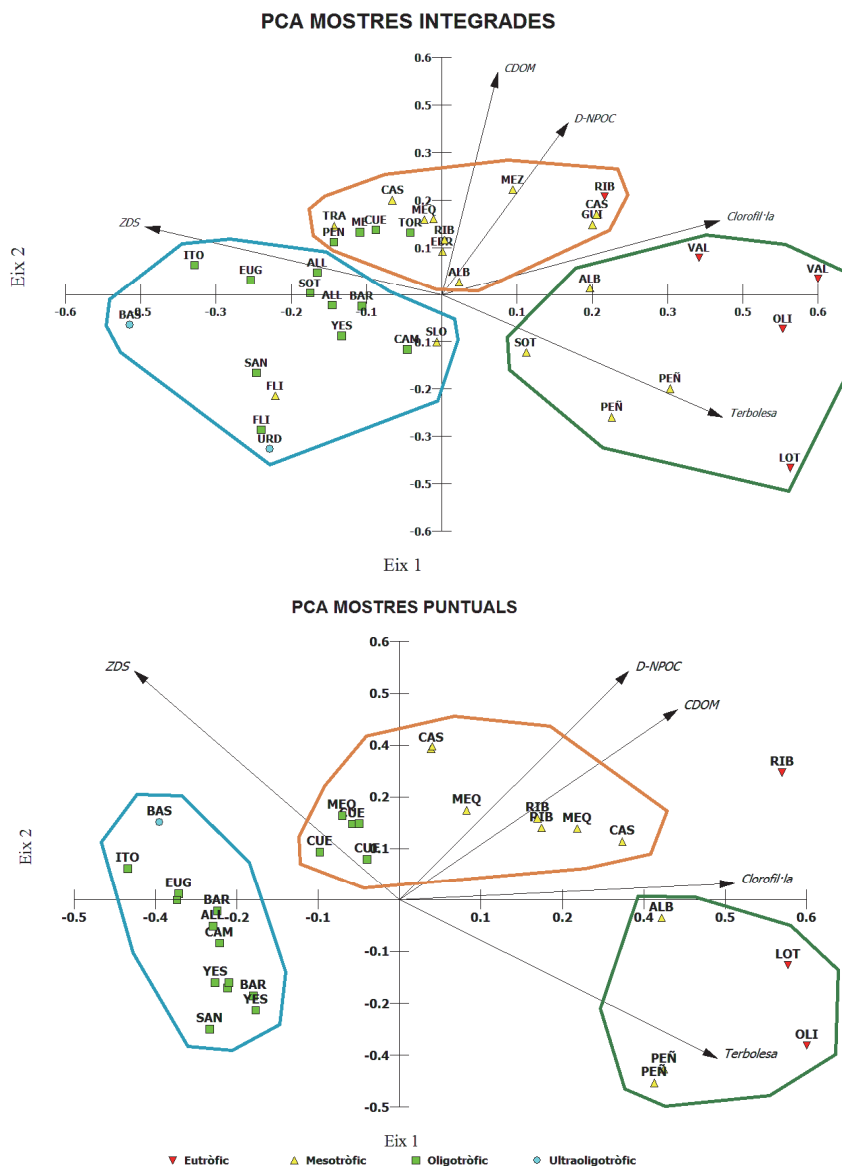
En primer lloc es va comprovar la normalitat de les dades (metodologia general), i es va observar que la  $Z_{DS}$  de l'embassament de Llauset (17 m) era un màxim atípic, per tant no es va utilitzar aquesta mostra a l'anàlisi.

Els resultats obtinguts van evidenciar clarament la divisió dels embassaments en funció de les IOP, i en conseqüència del seu estat tròfic (Fig. 6.9). Així, els dos primers eixos obtinguts amb el PCA aplicat a les mostres integrades van explicar el 72 % de la variància total de les dades, mentre que amb les dades puntuals l'anàlisi va explicar fins al 86 % de la variància.

L'anàlisi de les dades integrades distribueix els embassaments al llarg de l'eix 1 en funció de la seua transparència, situant als embassaments més tèrbols i amb major concentració de clorofil·la  $a$  a la part positiva i els



embassaments amb major  $Z_{DS}$  a la part negativa. A l'eix 2 tenen un major pes a la part positiva les variables relacionades amb la matèria orgànica dissolta. Amb l'anàlisi de les mostres puntuals succeeix més o menys el mateix, però les variables de la matèria orgànica dissolta també influeixen a l'eix 1.



**Figura 6.9.** Representació dels embassaments estudiats a l'espai definit pels eixos 1 i 2 del PCA. Els vectors assenyalen la posició de les variables representades.

Per tant, el resultat aconseguït amb els valors de les mostres integrades va ser molt similar a aquell derivat de l'anàlisi de les dades puntuals, de fet hi ha un 100 % de coincidència en la divisió establerta dels embassaments estudiats. Ambdós anàlisis fan una divisió del banc mostral en tres grups, que seguint el gradient tròfic que marca l'eix 1 des de la part positiva a la negativa són:

- Tipus 1: embassaments d'aigües poc transparents, tèrbols (Fig. 6.10) i/o amb una elevada concentració de clorofil·la  $a$  (Fig. 6.11) i moderada presència de DOM. És a dir, embassaments amb dolenta qualitat.



**Figura 6.10.** Embassament de La Peña en 2015 amb  $12,5 \text{ mg L}^{-1}$  de SS.



**Figura 6.11.** Embassament de El Val en 2015 amb  $22,6 \text{ mg L}^{-1}$  de clorofil·la  $a$ .

- Tipus 2: embassaments amb una elevada càrrega de DOM i una moderada transparència (Fig. 6.12 i 6.13). La concentració de clorofil·la  $a$  i terbolesa són moderades. Són embassaments amb qualitat moderada.



**Figura 6.12.** Embassament de Albiña en 2015 amb 124 QSE.



**Figura 6.13.** Embassament de Las Torcas en 2013 amb 124 QSE.

- Tipus 3: embassaments amb una elevada transparència i una baixa terbolesa i baixes concentracions de clorofil·la a i de matèria orgànica (Fig. 6.14 i 6.15). És a dir, embassaments amb bona qualitat.



**Figura 6.14.** Embassament de Alloz en 2013 amb 4,2 m de profunditat de disc de Secchi.



**Figura 6.15.** Embassament de Baserca en 2013 amb 16 m de profunditat de disc de Secchi.

La següent taula mostra, numèricament, les diferències dels grups establerts a partir dels resultats del PCA mitjançant el valor de la mitjana de cadascuna de les variables per a cada grup.

**Taula 6.6.** Mitjanes de les variables estudiades per als grups establerts amb els resultats del PCA. Els valors ombrejats són les mitjanes més elevades per a cadascuna de les variables.

	Tipus	Z <sub>DS</sub> (m)	Terbolesa (UAF)	Clorofil·la a ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	CDOM (QSE)	DOC ( $\text{mg L}^{-1}$ )
Integrades	1	1,51	8,13	8,63	88,49	2,36
	2	3,82	2,68	3,51	108,02	3,20
	3	4,50	2,18	2,08	64,82	1,18
Puntuals	1	1,18	7,50	6,82	90,07	2,40
	2	3,92	2,17	4,79	104,19	3,48
	3	4,13	1,59	1,81	47,51	1,20

Una vegada establida la divisió dels embassaments mitjançant el PCA i en funció del seu ET (Taula 6.7), els grups resultants amb tres o més mostres van ser utilitzats per a cercar la millor relació entre els tres paràmetres estudiats i les reflectàncies mesurades pel sensor OLI.

**Taula 6.7.** Nombre de mostres per als grups definits. Les mostres de les variables clorofil-la a i CDOM es separen en integrades i puntuals.

		ESTAT TRÒFIC				TIPUS		
	Mostres	Eutròfic	Mesotròfic	Oligotròfic	Ultraoligo.	1	2	3
$Z_{DS}$	Totes	5	20	23	3	9	25	16
Clf. <i>a</i>	Integrades	5	16	14	3	8	19	10
CDOM	Puntuals	3	10	17	1	5	13	13

### Algoritmes

En aquest apartat es detallen les relacions significativament més fortes entre els valors de les variables estudiades i els valors de reflectància de les bandes o combinació d'aquestes, a l'annex IV (Taules IV.B - IV.F) es recullen els resultats obtinguts per a totes les relacions lineals, simples i múltiples, estudiades.

Les dades de reflectància es van obtenir a partir de 26 imatges, coincidents amb la data del mostreig de camp, o amb un marge de tres dies abans o després d'aquest (Taula 6.8).

**Taula 6.8.** Imatges emprades i mostres per a les que s'han utilitzat.

Any	WRS2		Data imatge	Mostra	Data mostreig
	Path	Row			
2013	200	31	24-jun	TOR	26-jun
	198	31	26-jun	GUI	25-jun
	200	30	10-jul	PEÑ	09-jul
	200	31	10-jul	SOT	09-jul
				ALL	23-jul
	200	30	26-jul	ITO	23-jul
				EUG	24-jul
	199	31	20-ago	MEQ	23-ago
	200	31	12-sep	VAL	09-sep
198	31	14-sep	BAR	17-sep	
2014	198	32	15-jul	PEN	15-jul
	199	30	22-jul	BAS	23-jul
	199	31	22-jul	FLI	23-jul
	198	31	31-jul	BAR	29-jul
				SAN	30-jul
	201	30	5-ago	ALB	05-ago
199	31	7-ago	LOT	06-ago	

Any	Path	WRS2 Row	Data imatge	Mostra	Data mostreig
2014	198	31	1-sep	CAM	01-sep
				OLI	02-sep
	200	31	15-sep	TRA	15-sep
	198	32	17-sep	RIB	16-sep
				CAS	17-sep
199	31	24-sep	MEQ	24-sep	
2015	199	31	7-jun	MEZ	09-jun
				CUE	08-jun
	201	30	21-jun	URD	22-jun
				ALB	23-jun
				EBR	24-jun
	200	30	30-jun	PEÑ	30-jun
				YES	30-jun
				ALL	01-jul
	200	31	30-jun	VAL	29-jun
	198	31	18-jul	LLA	18-jul
				SLO	28-jul
	199	31	25-jul	SOT	28-jul
				MEQ	03-ago
198	31	3-ago	FLI	04-ago	
			RIB	04-ago	
			CAS	05-ago	

*Transparència:  $Z_{DS}$*

En primer lloc, respecte als resultats de la transparència (Taula 6.9), recordar que la  $Z_{DS}$  de l'embassament de Llauset (17 m) era un màxim atípic i per tant només es va utilitzar aquesta mostra en la regressió dels embassaments ultraoligotròfics.

Utilitzant totes les dades de que es disposava, la regressió més significativa que es va trobar va ser la RLM utilitzant la transformació logarítmica de les dades i totes les bandes de reflectància menys la banda 1, obtenint una  $R^2$  ajustada de 0,749, un RMSE de 0,8 m i un percentatge d'error relatiu de l'1,9 %. Tot i aquesta bona relació, es van voler separar els embassaments atenent als grups definits en funció de l'ET i el PCA, per a comprovar si s'obtenien bones regressions simples. En aquest sentit, només es

van obtenir resultats satisfactoris per a aquells grups amb menor nombre de mostres, els embassaments eutròfics amb 5 mostres i els ultraoligotròfics amb 3. Per a la resta de grups es feia necessària la utilització de RLM, dels resultats obtinguts cal destacar que la millor RLM dels embassaments mesotròfics va coincidir amb les bandes utilitzades en la millor RLM dels embassaments de tipus 2, de moderada qualitat. Igualment va succeir amb les RLM dels embassaments oligotròfics i de tipus 3, de bona qualitat.

**Taula 6.9.** Coeficients de determinació i  $R^2$  ajustada més significatius per a la  $Z_{DS}$  dels diferents grups establerts.

Estat tròfic	Banda/Algoritme	$R^2$	Tipus	Banda/Algoritme	$R^2$
Eutròfic	Härmä <i>et al.</i> , 2001	0,941	1	RLM Ln (1,4,6,7)	0,906
Mesotròfic	RLM (2,3,4,7)	0,918*	2	RLM (2,3,4,7)	0,667*
Oligotròfic	RLM (1,2,4,6,7)	0,668	3	RLM (1,2,4,6,7)	0,881
Ultraoligotròfic	B2/B3	0,930*	Totes	RLM (2,3,4,5,6,7)	0,749*

\*Relació amb el Ln  $Z_{DS}$

#### *Concentració de clorofil·la a*

En segon lloc es comentaran els resultats per a la concentració de clorofil·la *a*, en aquest cas fent referència tant als resultats de les mostres integrades com als de les mostres puntuals (Taula 6.10).

Les relacions aplicades a totes les dades conjuntament no van resultar suficientment robustes. La relació més significativa amb totes les dades va resultar la RLM entre les mostres integrades i totes les bandes de reflectància, amb una  $R^2$  de 0,612, un RMSE de 2,3  $\mu\text{g L}^{-1}$  i un percentatge d'error relatiu del 25,8 %. Tal i com s'havia observat amb els resultats per a la transparència, les regressions simples només van ser significatives per als grups amb un reduït nombre de mostres (embassaments eutròfics i de tipus 1) tant amb les mostres integrades com puntuals, exceptuant en aquest cas el grup d'embassaments ultraoligotròfics de les mostres integrades, que amb només 3 mostres no es va trobar cap relació simple significativa.

L'ús de RLM va resultar, sobretot, molt satisfactori per als grups de mostres puntuals. Destacar que utilitzant les mostres puntuals per als embassaments oligotròfics i els classificats com a tipus 3, les millors RLM que es van obtenir utilitzaven les mateixes bandes.

De manera que solament va ser possible obtenir bones regressions (lineals o múltiples) per a tots els grups estudiats amb mostres puntuals.

**Taula 6.10.** *Coefficients de determinació i  $R^2$  ajustada més significatius per a la concentració de clorofil·la a dels diferents grups establerts per als dos tipus de mostra estudiats.*

ET/Tipus	INTEGRADES		PUNTUALS	
	Banda/Algoritme	$R^2$	Banda/Algoritme	$R^2$
Eutròfic	B3/B1	0,862	B4	0,872
Mesotròfic	RLM Ln (1,2,4,5,6)	0,151	RLM Ln (2,3,4,5,6,7)	0,850
Oligotròfic	B4	0,246	RLM Ln (1,2,3,5,6,7)	0,734
Ultraoligotròfic	B3B2	0,483		
1	B3/B1	0,816	B4/B1	0,800
2	B4	0,490	RLM (1,2,5,6)	0,890
3	RLM Ln(totes)	0,781	RLM Ln (1,2,3,5,6,7)	0,831
Totes	RLM (totes)	0,612	RLM (1,2,4,5,6,7)	0,497

#### *Concentració de matèria orgànica dissolta cromofòrica*

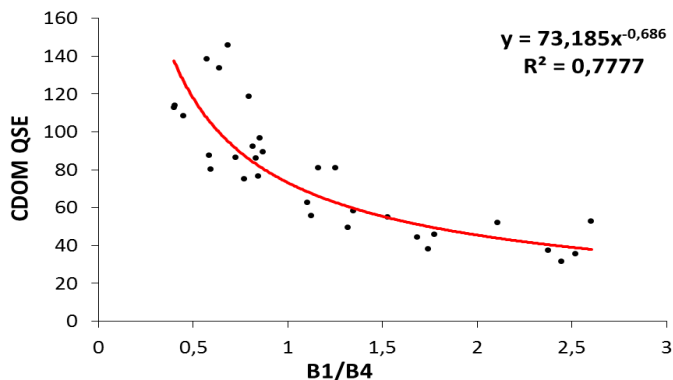
En últim lloc, també fent referència tant als resultats de les mostres integrades com als de les mostres puntuals, s'exposaran els resultats obtinguts utilitzant la concentració de CDOM.

A diferència del que havia ocorregut amb les mostres de concentració de clorofil·la *a*, en aquest cas es van trobar una relació simple significativa utilitzant totes les dades, inclús més forta que les obtingudes utilitzant RLM (Taula 6.11).

**Taula 6.11.** Coeficients de determinació i  $R^2$  ajustada més significatius per a les relacions establertes entre la reflectància i el CDOM dels diferents grups establerts per als dos tipus de mostra estudiats.

ET/Tipus	INTEGRADES		PUNTUALS	
	Banda/Algoritme	$R^2$	Banda/Algoritme	$R^2$
Eutròfic	B1/B4	0,656	B1/B4	0,922
Mesotròfic	B2	0,210	B2	0,310
Oligotròfic	B1/B4	0,658	B1/B4	0,665
Ultraoligotròfic	B2	0,880		
1	B2/B4	0,078	B1/B4	1
2	B2/B4	0,255	B3/B4	0,299
3	B1/B4	0,463	B1/B4	0,456
Totes	RLM (2,3,6)	0,477	B1B4	<b>0,778</b>

Observant el gràfic de les dades puntuals (Fig. 6.16) que representa la relació del CDOM amb el quocient B1/B4, s'observa que la relació entre les dades de reflectància i la concentració de CDOM és una relació potencial.



**Figura 6.16.** Regressió entre el quocient B1/B4 i les concentracions de CDOM per a les mostres puntuals.

Tant els resultats del  $RMSE_{\log}$ , de 0,09, com els del percentatge d'error relatiu, d'un 2 %, indiquen que s'ha aconseguit una bona aproximació. Tenint en compte les mostres integrades, l'error relatiu subestima les dades fins a un 5 %, i el  $RMSE_{\log}$  augmenta fins al 0,13.



Una vegada obtingut l'algoritme que relaciona el valor del quocient de les reflectàncies de les bandes 1 i 4 amb la concentració de CDOM, es van calcular les concentracions de CDOM utilitzant les reflectàncies del sensor OLI, i amb les concentracions resultants es van calcular les concentracions de DOC utilitzant l'algoritme establert per a calcular el DOC mitjançant el CDOM. Els resultats mostren un RMSE de  $0,9 \text{ mg L}^{-1} \text{ C}$  i un percentatge d'error relatiu que subestima les dades en un 5 %.

## **Processament d'imatges**

### *Comprovació d'algoritmes*

Tant per a la  $Z_{DS}$  com per a la concentració de CDOM s'havien pogut aconseguir bons algoritmes per a tot el conjunt de dades, mentre que per a la concentració de clorofil·la  $a$  no es va obtenir una bona relació per a tot el conjunt de mostres, havent de buscar relacions per als diferents grups establerts. Amb aquest fi, es va comprovar el comportament dels algoritmes de les relacions més significatives, comentades anteriorment (Taules 6.9 i 6.10), tant per al conjunt de mostres com per a cada grup establert.

Respecte als algoritmes obtinguts per a determinar la concentració de clorofil·la  $a$ , es va observar que el millor algoritme obtingut era resultat de la RLM entre totes les bandes (B1 a B7) i les mostres integrades, i que anomenarem algoritme general. Aquest algoritme oferia bons resultats per a embassaments amb concentracions moderades, però van sorgir dos problemes. Un amb les concentracions altes de clorofil·la  $a$ , ja que l'error associat a les dades dels embassaments eutròfics (tant de mostres integrades com puntuals) era d'un 30 %. I l'altre en estimar valors de concentració de clorofil·la  $a$  negatius per a alguns dels embassaments utilitzats en la seua elaboració (Itoiz i Alloz), cosa que també es va observar en embassaments ultraoligotròfics (Baserca i Llauset) després del processament d'imatges. La solució es va buscar

en els algoritmes de les relacions establertes en funció de l'estat tròfic o tipus d'embassament.

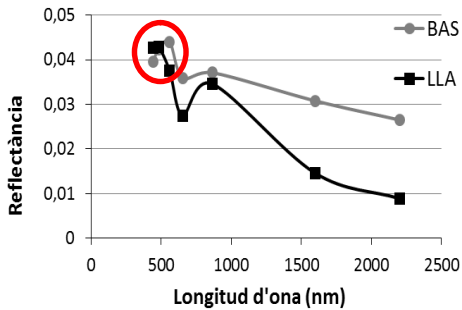
L'algoritme per als embassaments amb elevades concentracions de clorofil·la *a* es va elegir entre els algoritmes establerts per als embassaments eutròfics i de tipus 1, tant amb les mostres puntuals com integrades. Amb aquest fi, es van calcular el RMSE i el percentatge d'error relatiu per als quatre algoritmes utilitzant com a dades reals tant les mostres integrades com les puntuals. L'algoritme amb un error més baix va ser l'obtingut amb les mostres puntuals dels embassaments de tipus 1, amb un RMSE de  $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$  i un 1 % d'error relatiu.

D'altra banda, per a les dades estimades utilitzant l'algoritme general i resultaven ser negatives (per les característiques del seu espectre o la seua baixa concentració de clorofil·la *a*) l'algoritme elegit fou l'obtingut amb les mostres puntuals utilitzant les dades d'embassaments de tipus 3. Donat que es va calcular el percentatge d'error relatiu, utilitzant com a dades reals tant les mostres integrades com puntuals dels embassaments de Tipus 3 i dels embassaments per als que l'algoritme general donava valors negatius, i el resultat va ser d'un error relatiu del 0,05 % i un RMSE de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ .

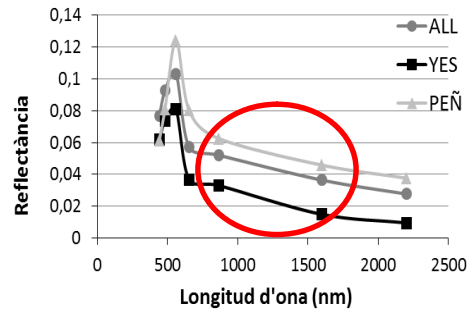
La necessitat d'utilitzar tres algoritmes per a l'obtenció dels mapes temàtics per a la concentració de clorofil·la *a* ens obligava a determinar en quin moment utilitzar un o altre algoritme. Amb aquesta finalitat es van comparar els espectres de reflectància d'embassaments amb diferent estat tròfic i d'embassaments on l'algoritme general estimava valors negatius.

En primer lloc, estudiarem els embassaments ultraoligotròfics (Fig. 6.17), on la baixa concentració de clorofil·la *a*, CDOM i altres IOP, correspon amb una reflectància similar en les longituds d'ona del blau (banda 2, 452-512) i el verd (banda 3, 533-590), per tant el resultat de la diferència entre la banda 3

i la banda 2, que donaria un valor molt baix, ens ajuda a diferenciar aquestes zones. El valor llindar entre zones ultraoligotròfiques i la resta és el 0,0035, sent les zones amb un valor inferior a aquest les zones ultraoligotròfiques.

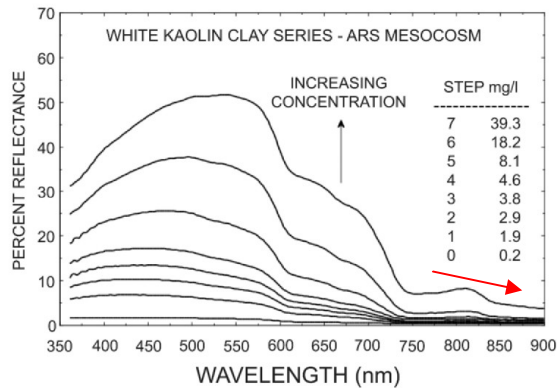


**Figura 6.17.** Espectres de reflectància d'embassaments ultraoligotròfics (Baserca i Llauset).



**Figura 6.18.** Espectres de reflectància d'embassaments amb valor negatiu per a l'algoritme general (Alloz i Yesa), i amb elevada concentració de SS (La Peña).

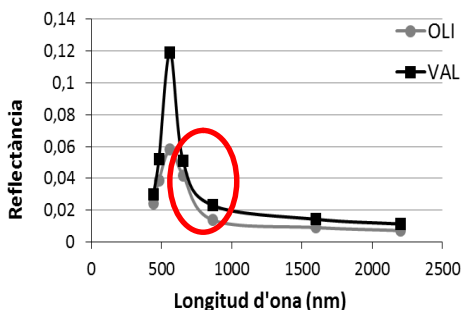
En segon lloc, als embassaments amb valor negatiu per a l'algoritme general (Fig. 6.18), es va observar una elevada diferència entre la banda 5 (infraroig, 851-879) i la banda 6 (1566-1631), la qual cosa també es va observar en embassaments amb elevada concentració de SS, com l'embassament de La Peña. Aquesta diferència és deguda a partícules inorgàniques de tripton, com ara argiles i minerals de carbonat, que augmenten l'albedo de l'aigua en funció de la densitat a causa de la forta dispersió i baixa absorció (Schalles, 2006). Aquesta dispersió augmenta la reflectància en les longituds d'ona de l'infraroig (Fig. 6.19), per tant un valor alt en la diferència entre la banda 5 i la banda 6 ens ajuda a diferenciar aquells embassaments amb dispersió per partícules en suspensió no relacionades amb la clorofil·la  $a$ . El valor llindar entre aquestes masses d'aigua i la resta és 0,012, sent superior el valor per a aquest tipus d'embassaments.



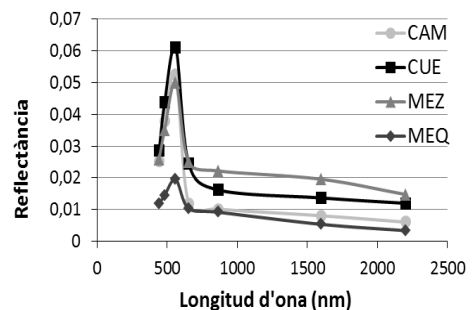
**Figura 6.19.** Efecte de les addicions graduals d'una suspensió d'argila blanca en la reflectància de l'aigua. Font: Schalles et al., 1997

En tercer lloc, queda determinar com diferenciar els embassaments eutròfics (Fig. 6.20), la qual cosa es va fer utilitzant la diferència entre el roig i l'infraroig, diferència que augmenta amb la major presència del fitoplàncton, en augmentar la reflectància en el verd i augmentar l'absorbància en el roig. El llindar obtingut per a la diferència entre la banda 4 i la banda 5 va ser de 0,01, considerant-se zones eutròfiques les que superen aquest valor.

Finalment es mostren quatre espectres de reflectància corresponents a embassaments oligotròfics i mesotròfics (Fig. 6.21) per a poder contrastar les diferències amb els espectres descrits anteriorment.



**Figura 6.20.** Espectres de reflectància d'embassaments eutròfics (Oliana i El Val).



**Figura 6.21.** Espectres de reflectància d'embassaments oligotròfics i mesotròfics (Camarasa, Cueva Foradada, Mezalocha i Mequinensa).

Vist que la classificació de les masses d'aigua a partir de l'indici de reflectivitat és una bona ferramenta per diferenciar les masses d'aigua i aplicar uns o altres algoritmes, es van comprovar els percentatges d'error relatiu dels algoritmes generals de la  $Z_{DS}$  i el CDOM tan sols per als embassaments eutròfics i ultraoligotròfics. Així, amb l'algoritme per a la  $Z_{DS}$  es van obtenir elevats percentatges de RMSE tant per als embassaments eutròfics (39 %) com ultraoligotròfics (34 %), el que justificava l'ús dels algoritmes obtinguts amb les millors relacions per aquests tipus d'embassaments, amb els que s'aconseguia reduir l'error a l'11 % en embassaments eutròfics i al 10 % en ultraoligotròfics. En canvi, açò no succeïa amb l'algoritme per al CDOM ja que els errors relatius obtinguts tant per als embassaments eutròfics (12,2 %) com ultraoligotròfics (2,7 %) van ser molt baixos. Per tant, els algoritmes seleccionats per al càlcul de la  $Z_{DS}$ , la concentració de clorofil·la  $a$  i el CDOM van ser els següents:

$$Z_{DS}: \text{ Eutròfics } \rightarrow Z_{DS} = 1,302 ((B2 - B5) / (B4 - B5)) - 0,088$$

$$\text{ General } \rightarrow Z_{DS} = \exp(1,518 + 19,725 * B2 - 8,804 * B3 - 54,136 * B4 + 18,165 * B5 - 12,152 * B6 + 47,355 * B7)$$

$$\text{ Ultraoligotròfics } \rightarrow Z_{DS} = \exp(2,487 * B1/B3 - 0,0713)$$

$$[\text{Clf. } a]: \text{ Tipo 1 } \rightarrow [\text{Clf. } a] = 13,979 * B4/B1 - 11,856$$

$$\text{ General } \rightarrow [\text{Clf. } a] = 5,86 + 51,695 * B1 - 779,56 * B2 + 245,69 * B3 + 297,43 * B4 - 431,05 * B5 + 637,18 * B6 - 621,94 * B7$$

$$\text{ Tipo 3 } \rightarrow [\text{Clf. } a] = -0,683 + 23,13 * \ln B1 - 37,11 * \ln B2 + 13,97 * \ln B3 - 3,51 * \ln B5 + 5,33 * \ln B6 - 3,28 * \ln B7$$

$$[\text{CDOM}]: \text{ General } \rightarrow [\text{CDOM}] = 73,185 * (B1/B4)^{-0,686}$$

### *Aplicació d'algortmes*

Es van aplicar els millors algoritmes a diverses imatges per a observar el seu comportament. Però, en el cas de la concentració de clorofil·la *a* i la  $Z_{DS}$ , en primer lloc es van aplicar els tres algoritmes a la imatge, seguidament es van crear mascarees per a cadascun dels llindars establerts per deixar la informació que correspon a cadascun dels algoritmes, i finalment es va aplicar la paleta de colors adient, disposant com a fons la imatge en color i formant així un únic mapa temàtic.

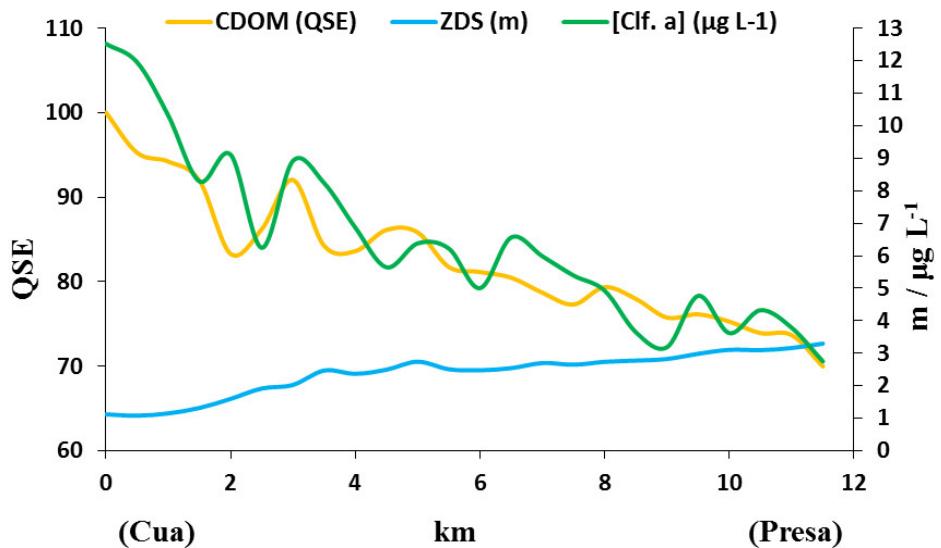
Amb l'objectiu de representar exemples aplicats dels algoritmes obtinguts, a les pàgines següents es mostren les figures on es pot observar, en primer lloc, la variabilitat espacial dels paràmetres estudiats al llarg d'un embassament i entre embassaments; en segon lloc, embassaments corresponents a les quatre categories d'ET diferents. I, finalment, la variació temporal de les variables utilitzant imatges de les quatre estacions de l'any corresponents a una zona concreta. Per a tots els exemples es mostra la imatge original en color i es representen dos tipus de mapes temàtics per variable, un amb les unitats de la variable estudiada i un altre que mostra les classes d'ET pertinents.

Abans però, es van establir els límits de canvi de classe d'ET per a la concentració de CDOM (Taula 6.12), utilitzant l'algoritme resultant de la relació CDOM-DOC amb mostres d'embassaments amb una TRH menor a 3 mesos.

**Taula 6.12.** Límits de canvi de classe de l'estat tròfic per al CDOM.

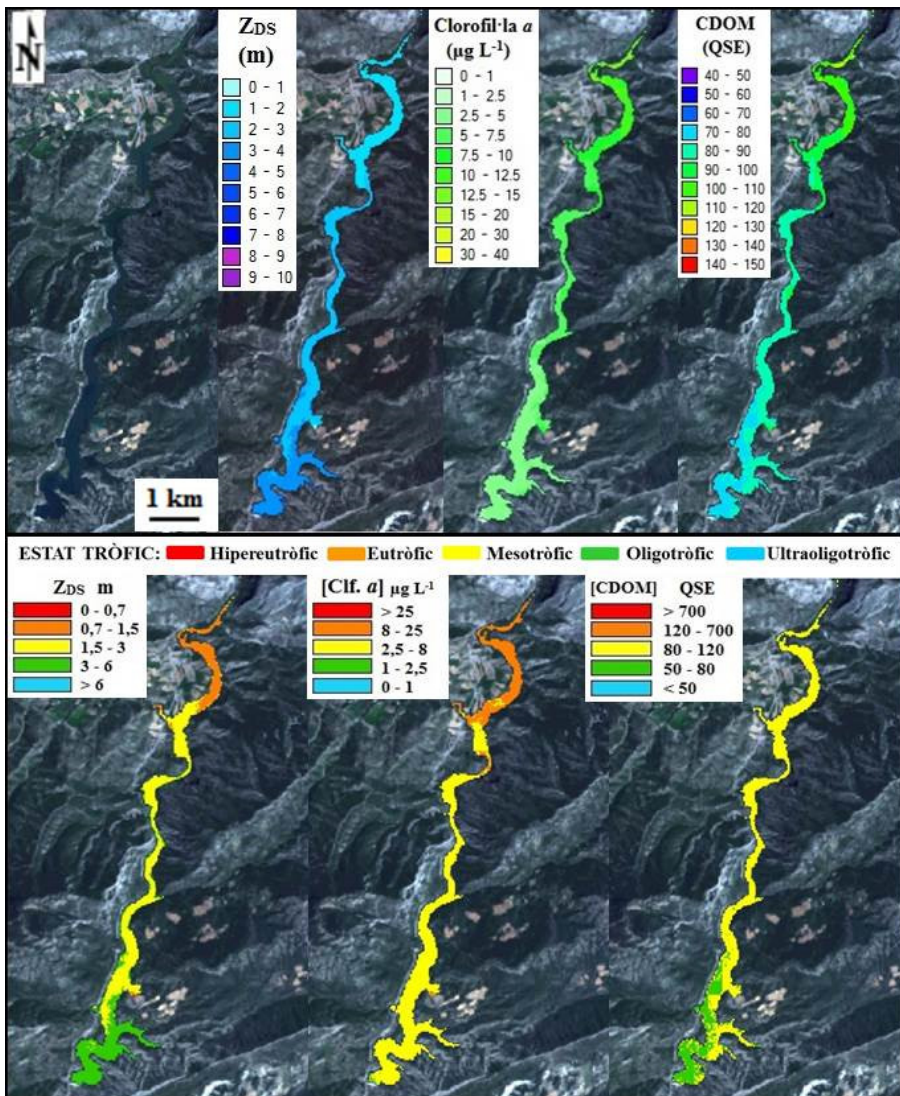
Estat tròfic	DOC (mg L <sup>-1</sup> C)	Algoritme	Aplicació
		CDOM (QSE)	CDOM (QSE)
Ultraoligotròfic	< 1	< 47,5	< 50
Oligotròfic	1 - 2	47,5 - 83,7	50 - 80
Mesotròfic	2 - 3	83,7 - 119,8	80 - 120
Eutròfic	3 - 20	119,8 - 735,4	120 - 700
Hipereutròfic	>20	> 735,4	> 700

La variabilitat espacial de les variables estudiades al llarg d'un embassament es mostra utilitzant l'embassament d'Oliana, embassament característic per ser estret i llarg (13 de km longitud). Aquest embassament l'any 2015 va ser classificat com a mesotròfic (CHE, 2015). A continuació (Fig. 6.22), es pot observar aquesta variació espacial des de la cua fins a la presa amb un gràfic elaborat a partir de les dades de la imatge processada de l'1 de Setembre de 2014.



**Figura 6.22.** Variació espacial de les variables estudiades al llarg de l'embassament d'Oliana (direcció cua-preses).

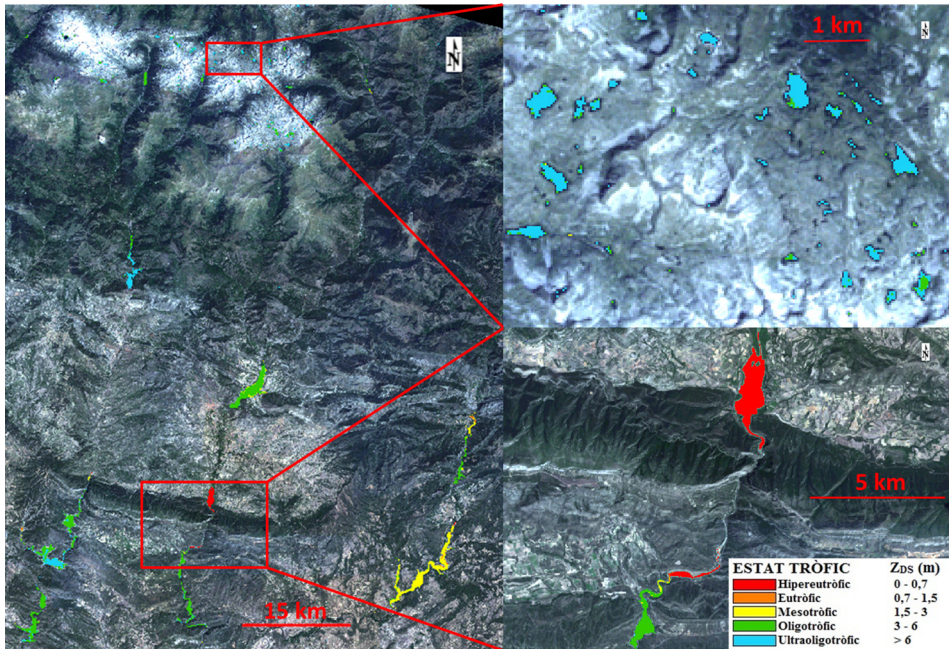
Al mapes temàtics (Fig. 6.23), s'observa clarament l'asimetria entre cua i presa a l'embassament d'Oliana. A la cua trobem majors concentracions de clorofil·la  $a$  i CDOM i menor  $Z_{DS}$ , el que correspon a pitjors classes d'ET respecte a les observades cap a la presa, on hi ha menors concentracions de clorofil·la  $a$  i CDOM i major  $Z_{DS}$ .



**Figura 6.23.** Mapes temàtics de la variació espacial al llarg de l'embassament d'Oliana de les variables estudiades. Mapes amb unitats a la part superior i d'ET a la part inferior.



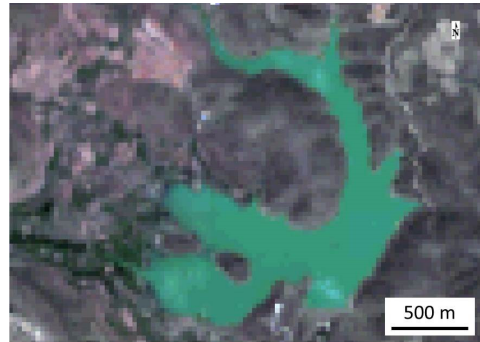
La variabilitat espacial entre diverses masses d'aigua es mostra al següent exemple (Fig. 6.24) on apareixen embassaments situats al marge esquerre del riu Ebre i estanys de Pirineu, tots acolorits en funció del seu ET determinat mitjançant la  $Z_{DS}$ . En detall es pot observar com és possible determinar l'ET d'estanys molt menuts i molt transparents, i el d'embassaments característics per la seua poca transparència, com és el de Terradets.



**Figura 6.24.** Mapes temàtics que mostren la variació espacial entre embassaments de l'ET en funció de la  $Z_{DS}$ .

Per a comprovar si els algorismes determinaven la qualitat de l'aigua dels embassaments adequadament, es van processar 4 imatges de 2015 (Fig. 6.25 a la 6.28) corresponents a 4 classes d'ET diferents, atenent als resultats de l'informe CHE 2015.

EUTRÒFIC: Maidevera, situat als peus del Massís del Moncayo (Saragossa), és un embassament de tipus 7, monomíctic, calcari, de zones humides, pertanyent a rius de capçalera i trams alts, amb una temperatura, mitjana anual < 15 °C.



ESTAT TRÒFIC: ■ Hipertròfic ■ Eutròfic ■ Mesotròfic ■ Oligotròfic ■ Ultraoligotròfic

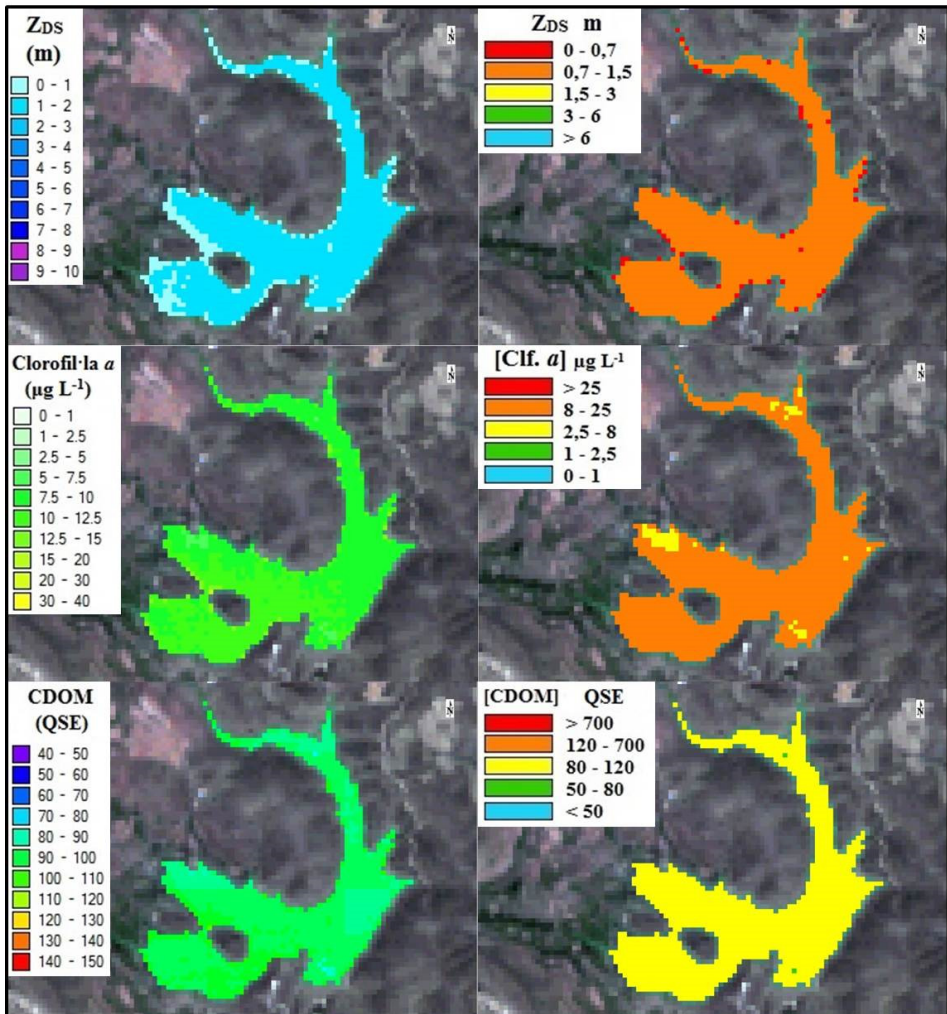


Figura 6.25. Mapes temàtics de l'embassament de Maidevera (Eutròfic).

MESOTRÒFIC: Rialb, situat al Prepirineu de Lleida, és un embassament de tipus 11, monomíctic, calcari, de zones no humides, pertanyents a rius de la xarxa principal.



ESTAT TRÒFIC: ■ Hipereutròfic ■ Eutròfic ■ Mesotròfic ■ Oligotròfic ■ Ultraoligotròfic

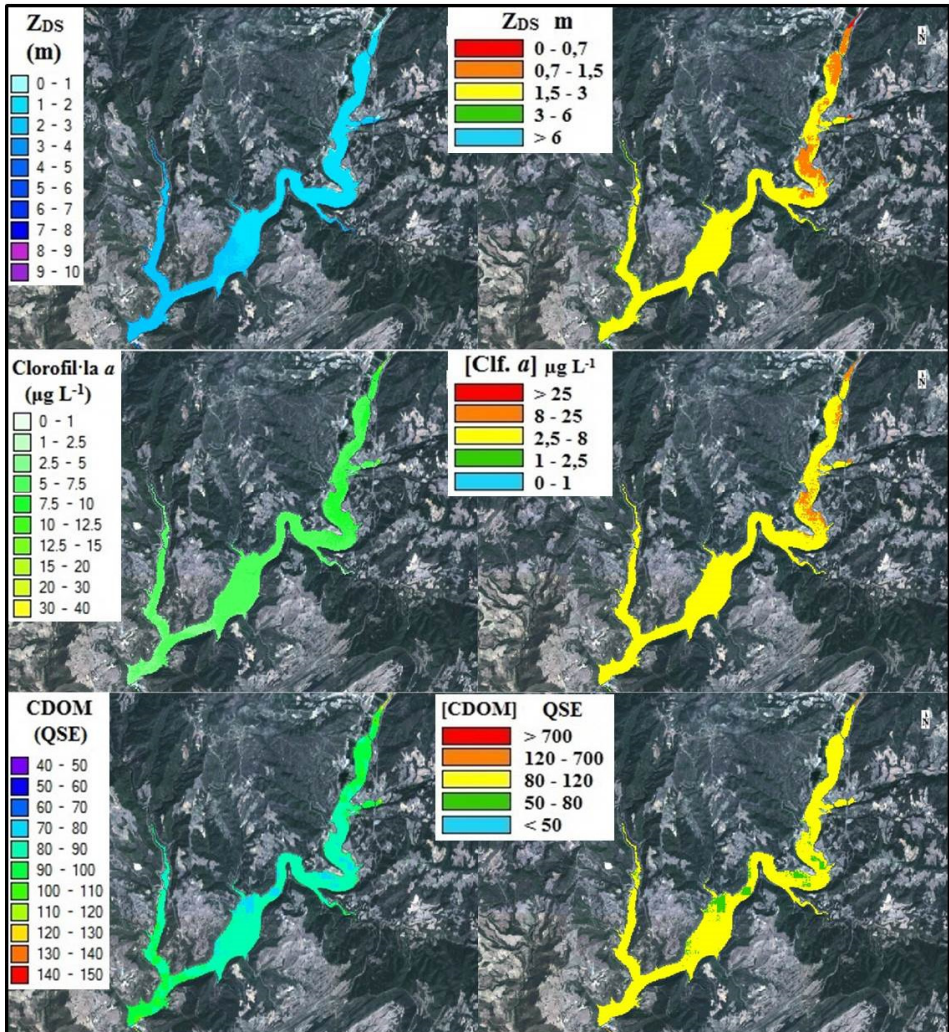


Figura 6.26. Mapes temàtics de l'embassament de Rialb (Mesotròfic).

OLIGOTRÒFIC: Yesa, situat al Pirineu sud-occidental, entre Navarra i Aragó, és un embassament de tipus 9, monomètic, calcari, de zones humides, pertanyents a rius de la xarxa principal.



ESTAT TRÒFIC: ■ Hiperutròfic ■ Eutròfic ■ Mesotròfic ■ Oligotròfic ■ Ultraoligotròfic

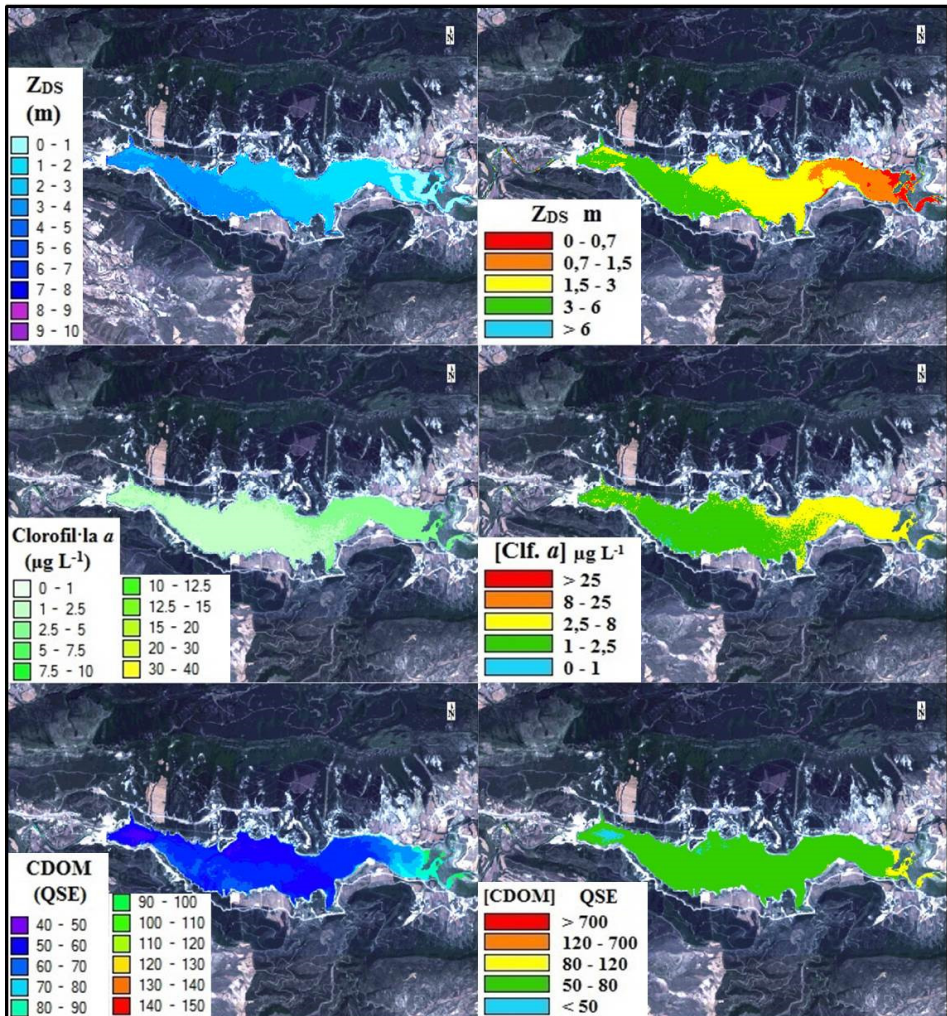
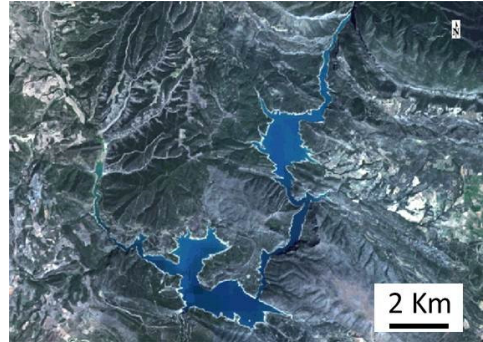


Figura 6.27. Mapes temàtics de l'embassament de Yesa (Oligotròfic).

ULTRAOLIGOTRÒFIC: Canelles, situat en la Zona Subpirenaica Meridional, entre Catalunya i Aragó, és un embassament de tipus 11, monomíctic, calcari de zones no humides, pertanyents a rius de la xarxa principal.



ESTAT TRÒFIC: ■ Hipertròfic ■ Eutròfic ■ Mesotròfic ■ Oligotròfic ■ Ultraoligotròfic

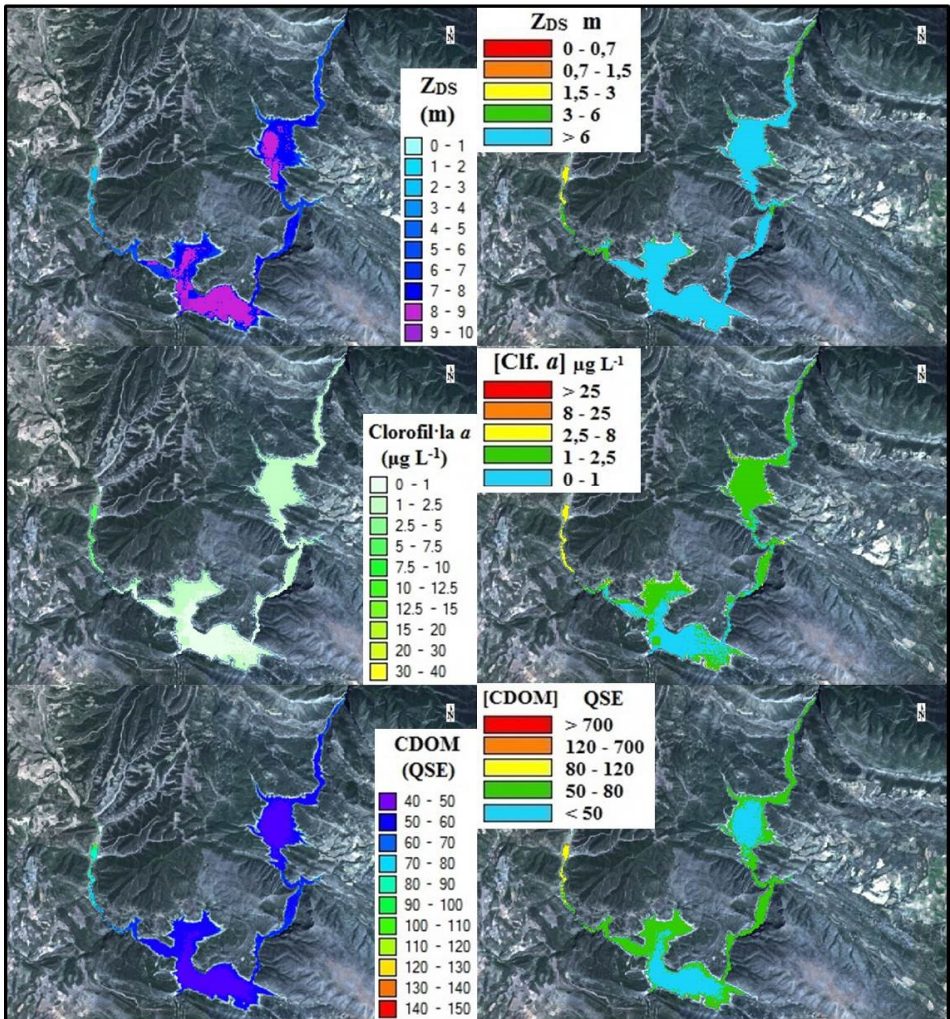
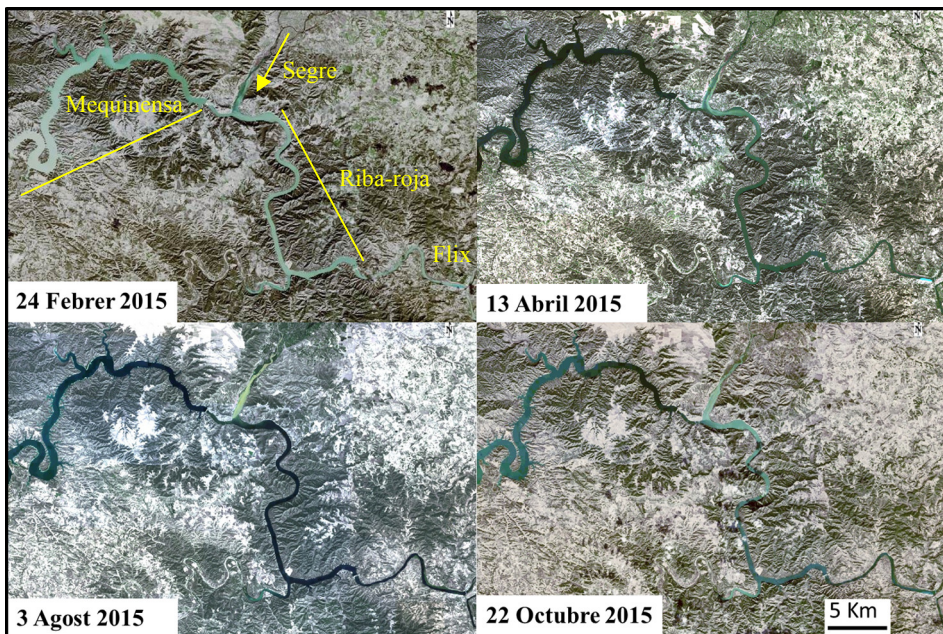


Figura 6.28. Mapes temàtics de l'embassament de Canelles (Ultraoligotròfic).

Per a observar la variabilitat temporal, es van utilitzar quatre imatges corresponents a les quatre estacions de l'any: hivern amb una imatge de febrer, primavera amb una imatge d'abril, estiu amb una imatge d'agost i tardor amb una imatge d'octubre (Fig. 6.29). La imatge correspon a la zona del baix Ebre, on es pot observar d'esquerra a dreta (direcció aigües avall) l'últim tram de l'embassament de Mequinensa, la unió del riu Segre a l'Ebre, i els embassaments de Riba-roja i Flix.



**Figura 6.29.** Imatges en fals color natural de la zona del baix Ebre.

A continuació es mostren els mapes temàtics de les quatre imatges per a les tres variables estudiades (Fig. 6.30 la 6.35). En primer lloc es mostren mapes amb les unitats de la variable corresponent i en segon lloc l'ET corresponent a eixos valors. Els punts negres s'han utilitzat per ocultar les interferències produïdes per la presència de núvols.

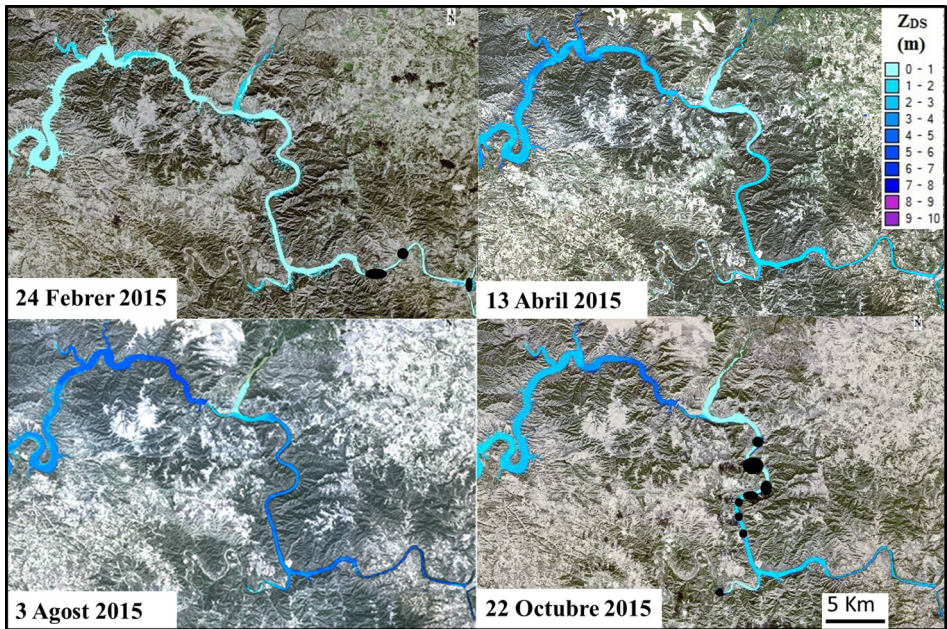


Figura 6.30. Mapes de  $Z_{DS}$  de la zona del baix Ebre.

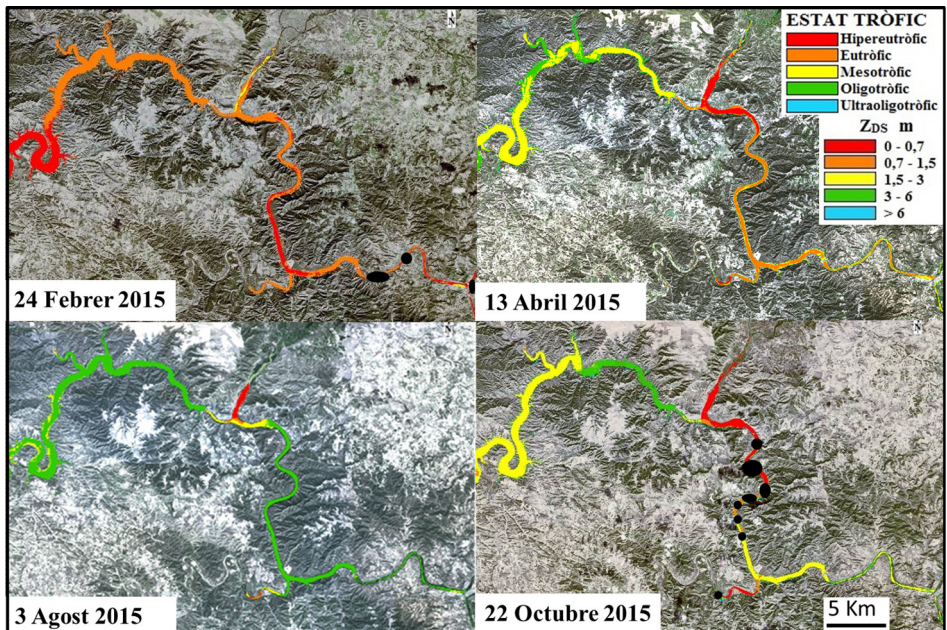
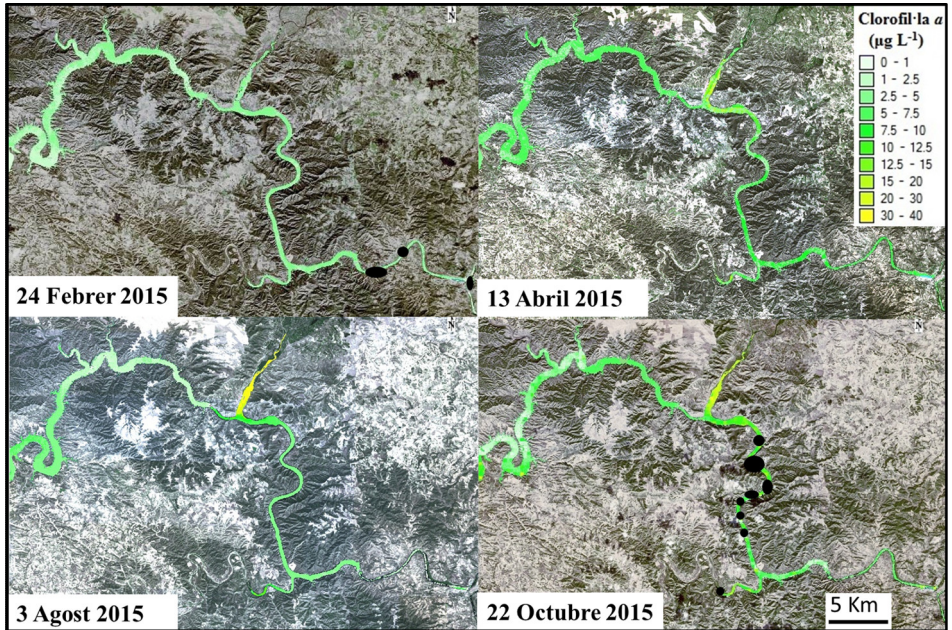
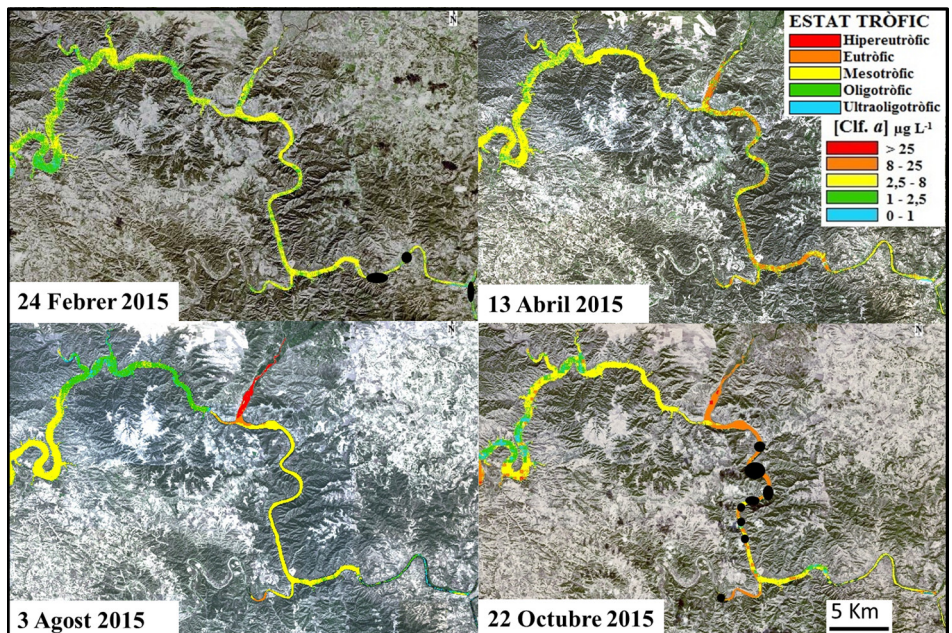


Figura 6.31. Mapes de l'ET en funció de la  $Z_{DS}$  de la zona del baix Ebre.



*Figura 6.32. Mapes de concentració de clorofil·la a de la zona del baix Ebre.*



*Figura 6.33. Mapes de l'ET en funció de la concentració de clorofil·la a de la zona del baix Ebre.*



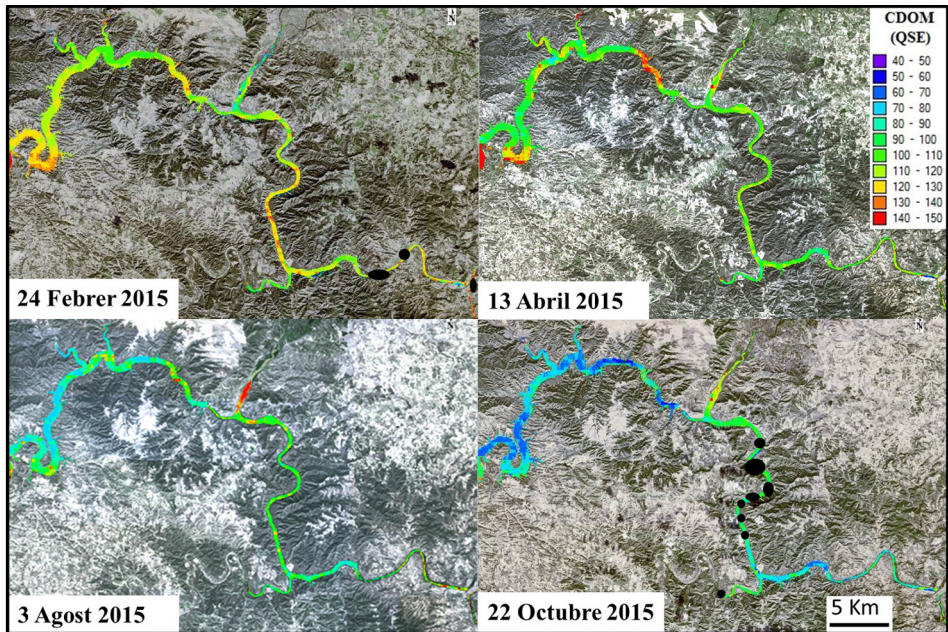


Figura 6.34. Mapes de concentració de CDOM de la zona del baix Ebre.

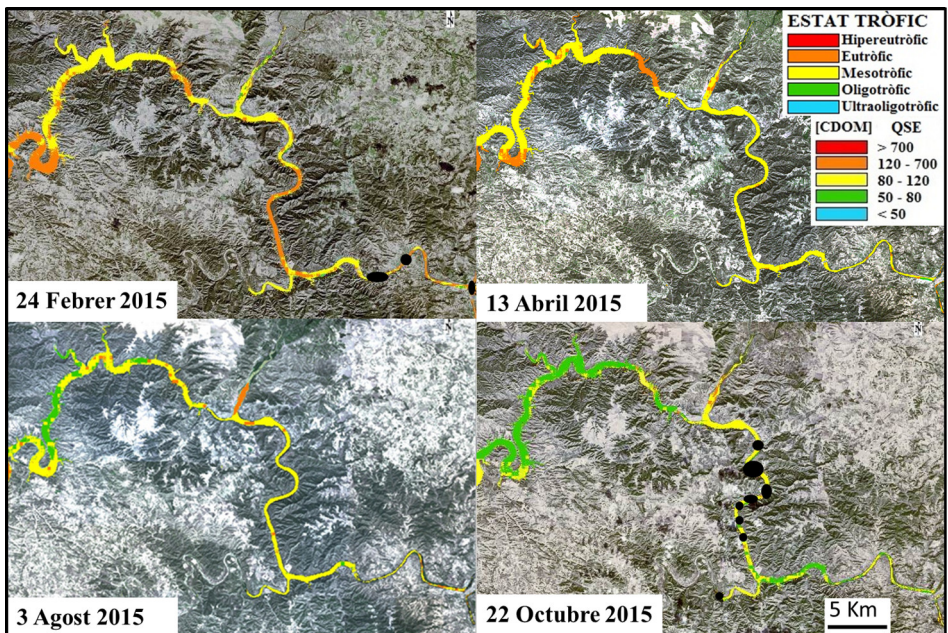


Figura 6.35. Mapes de l'ET en funció de la concentració de CDOM de la zona del baix Ebre.

## DISCUSSIÓ

Majoritàriament, en teledetecció, els estudis sobre la qualitat de l'aigua s'han dut a terme als oceans, principalment a causa de les limitacions imposades per les característiques dels sensors (Hestir *et al.*, 2015b) i perquè als oceans l'absorbància és generalment baixa i homogènia (Zhu *et al.*, 2014). En canvi, el rendiment dels algorismes en aigües continentals varia molt en funció del lloc d'estudi per la complexitat i heterogeneïtat dels sistemes, com és el nostre cas, la qual cosa provoca que l'absorció en la porció visible de l'espectre varie de manera notable en funció de les característiques de la massa d'aigua en estudi.

Per aquest motiu, pensem que l'elecció d'establir grups d'embassaments en funció de les IOP (directa o indirectament) ha resultat encertada. La divisió establerta de forma directa amb el mètode PCA va separar els embassaments exactament en grups on la claredat està dominada, o bé per les algues i la matèria en suspensió o per el CDOM, com indica Brezonik *et al.* (2005) al seu estudi. En el nostre cas, també podem parlar d'un tercer grup on els elements que afecten a les característiques òptiques es presenten en unes concentracions molt baixes, predominant les propietats òptiques pròpies de l'aigua.

Amb aquestes divisions s'han pogut obtenir relacions més significatives entre les mostres de camp i les dades de reflectància, ja siga amb bandes o combinacions d'aquestes. Però, tot i la reducció del nombre de mostres per a establir les relacions, no es va poder evitar la utilització de RLM en algunes variables i tipus d'embassaments. Així, només s'han pogut obtenir relacions simples per a la concentració de CDOM, per a la  $Z_{DS}$  d'aigües eutròfiques i ultraoligotròfiques, i per a estimar la concentració de clorofil·la  $a$  d'aigües de tipus 1, mentre que l'algoritme general per obtenir la  $Z_{DS}$  i la concentració de clorofil·la  $a$  i l'algoritme per a la concentració de clorofil·la  $a$  d'aigües de tipus 3, tan sols van ser possibles amb regressions lineals múltiples.

En la determinació de la  $Z_{DS}$  a través d'imatges de satèl·lit, per poder abastir tot el ventall d'embassaments de la CHE s'ha d'utilitzar un algoritme obtingut amb una RLM, utilitzant la transformació logarítmica de les dades i les bandes de reflectància 2, 3, 4, 5, 6 i 7 del sensor OLI. Amb aquest algoritme va obtenir's una  $R^2$  ajustada de 0,749 i un percentatge de RMSE del 24 %, error molt superior al 2 % obtingut per Alparslan *et al.* (2007) utilitzant també una RLM, però utilitzant només sis dades en front a les 50 que vam fer servir nosaltres i un rang de dades molt més reduït (2,5 - 3,4 m). No obstant això, els alts percentatges de RMSE tant per als embassaments eutròfics (39 %) com ultraoligotròfics (34 %), van fer necessari l'ús d'algoritmes obtinguts per a aquests embassaments, contràriament al que succeïa amb els embassaments mesotròfics i oligotròfics (21 %).

Per als embassaments eutròfics la millor relació es va establir amb l'equació de bandes de Härmä *et al.* (2001), que utilitza el quocient entre el blau i el roig, restant-los abans la reflectància d'una banda en l'infraroig proper, confirmant així que les bandes en l'infraroig estan correlacionades amb la terbolesa i la matèria en suspensió. El percentatge d'error calculat a partir del RMSE (11 %) va ser molt inferior a l'obtingut per Härmä *et al.* (2001) que era d'un 34 %, però també és cert que en el nostre cas s'han utilitzat un menor nombre de dades, només 5 front a 85. Mentre que als embassaments ultraoligotròfics es va establir una bona relació entre el quocient B2/B3 (blau/verd) i la  $Z_{DS}$ , coincidint amb els bons resultats obtinguts per Giardino *et al.* (2001), on s'utilitzava el mateix quocient per a llacs sub-alpins. Però, al present estudi es va utilitzar el Ln de la  $Z_{DS}$  perquè així es millorava el coeficient de determinació de 0,89 a 0,94. Amés a més, es va obtenir un percentatge de RMSE de 10 % utilitzant 3 mostres, millorant així els resultats obtinguts per Giardino *et al.* (2001) en els que va obtenir un percentatge de RMSE del 45 % utilitzant 4 mostres. Ambdós relacions establertes són directes i

positives, i determinades per l'augment de la reflectància en el blau degut a la reducció d'elements que dispersen la llum i que augmenten la transparència.

Aquests resultats van en concordança amb l'absorció de la llum a baixes longituds d'ona, entre 400 i 500 nm, per part del fitoplàncton, el detritus i la matèria orgànica (Chipman *et al.*, 2009). La presència d'aquests components fa necessària la utilització de bandes de major longitud d'ona, mentre que en aigües amb poca presència d'aquests elements, com les aigües ultraoligotròfiques, la relació es pot establir amb bandes amb menor longitud d'ona per l'absència de dits elements.

L'elaboració d'un algoritme per a la concentració de clorofil·la *a*, amb dades puntuals o integrades, va resultar la més complicada. Només es va poder obtenir una relació simple amb els embassaments de tipus 1, és a dir, aquells amb una concentració de clorofil·la *a* més elevada i utilitzant les mostres puntuals. Mentre que per a l'algoritme general (utilitzant mostres integrades) i per a l'algoritme d'embassaments de tipus 3 amb baixes concentracions de clorofil·la *a* (utilitzant mostres puntuals), només va ser possible establir bones RLM. Aquesta mala relació, entre les dades de reflectància i les de concentració de clorofil·la *a* no tan altes, és deguda a que la matèria orgànica té major influència sobre la brillantor i per tant els efectes del CDOM són més evidents en els llacs amb baixa abundància d'algues (Brezoniak *et al.* 2005).

L'algoritme obtingut per als embassaments amb una elevada concentració de clorofil·la *a* (embassaments de tipus 1) va sorgir de la regressió amb un quocient teòric, el B4/B1, amb el que es va obtenir un RMSE de 1,69  $\mu\text{g L}^{-1}$  utilitzant 13 mostres (integrades i puntuals) per al càlcul, error similar a l'obtingut per Duan *et al.* (2007), amb un RMSE de 2,06  $\mu\text{g L}^{-1}$ , utilitzant també un quocient de bandes, però amb 20 dades de concentracions que anaven dels 6,3 als 58,2  $\mu\text{g L}^{-1}$  de concentració de clorofil·la *a*. Es va establir una relació directa i positiva, coincidint amb altres estudis (e. g. Gitelson *et al.*, 1993;

Yacobi *et al.*, 1995 i Han & Jordan, 2005), on s'observa que la concentració de clorofil·la *a* és directament proporcional a la magnitud de la reflectància de la banda situada en el roig (B4) a causa de la influència del pic de reflectància en el roig, i inversament proporcional a la del blau (B1) com a conseqüència del màxim d'absorció de la clorofil·la *a* en aquesta longitud d'ona.

L'algoritme general resultat d'una RLM amb les dades integrades va donar un RMSE de  $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$  utilitzant com a dades reals tant les mostres integrades com les puntuals (69 mostres), error menor als  $12,3 \mu\text{g L}^{-1}$  obtingut per Sudheen *et al.* (2005), per a un total de 25 mostres amb un rang de concentració de clorofil·la *a* entre  $1,7$  i  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  utilitzant imatges del Landsat.

L'algoritme per a embassaments de tipus 3 (baixes concentracions de clorofil·la *a*, DOC, CDOM i terbolesa) calculat amb una RLM, va oferir un RMSE de  $0,51 \mu\text{g L}^{-1}$ , calculat amb 23 mostres (integrades i puntuals), i que va resultar ser similar a l'error de Chen *et al.* (2008) de  $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$ , utilitzant 24 mostres i un rang de concentracions de  $0,48 - 4 \mu\text{g L}^{-1}$ .

La diferència entre els algoritmes establerts per a masses d'aigua totalment diverses indica la dificultat per a trobar un algoritme útil per a totes les masses d'aigua de l'àmbit d'estudi, i que els algoritmes generals establerts s'hagen aconseguit mitjançant una RLM.

La concentració de CDOM fou l'única variable amb la que es va aconseguir un algoritme general amb una relació simple. La qual cosa pot ser deguda a les baixes concentracions de clorofil·la *a* presents en la majoria d'embassaments de la CHE, tot i que la variabilitat és suficient per a presentar embassaments de quatre classes d'ET diferents. Aquesta baixa abundància d'algues planctòniques dóna major influència al CDOM en l'espectre de reflectància obtingut pel sensor.

Aquest algoritme es va obtenir amb dades puntuals en superfície, mostres agafades a aproximadament a 2 m de profunditat. Però, per a la seua futura aplicació, es va fer la mateixa comprovació que amb els algoritmes per a la concentració de clorofil·la *a*. Així, utilitzant les mostres integrades com a dades reals, el percentatge d'error relatiu va ser del 13 %, subestimades en la seua majoria, que tot i ser molt superior al percentatge d'error de l'1 % obtingut amb les dades puntuals podria ser assumible si només es disposa de dades integrades.

La relació entre les dades de reflectància i les concentracions de CDOM és inversa, i mostra com a major concentració de CDOM la reflectància és menor, coincidint amb altres estudis com: Kahru & Mitchell, 2001; D'Sa & Miller, 2003; Kallio *et al.*, 2008; Kutser *et al.*, 2005 i Kutser, 2012. Aquesta relació era esperable, ja que el CDOM absorbeix la radiació i per tant el senyal que arriba al sensor és menor. Però amb les nostres dades la millor relació resulta ser potencial, coincidint amb els treballs de Kutser *et al.* (2005) i Kutser (2012).

Amb les concentracions de CDOM per al grup d'embassaments estudiats, s'ha aconseguit un algoritme per a un ventall de sistemes més o menys heterogenis. Aquest algoritme ha resultat tenir un alt rendiment si atenem al nombre de mostres utilitzades (31), ja que el  $RMSE_{\log}$  associat és molt baix (0,09), i similar al  $RMSE_{\log}$  obtingut per Zhu *et al.*, 2014 en la seua avaluació d'algoritmes per al CDOM en ambients complexos d'aigua dolça (0,06) utilitzant l'algoritme de Kutser *et al.* (2005) per a 7 mostres de concentració de CDOM elevada.

L'obtenció de mapes de DOC a partir dels mapes de CDOM obtinguts gràcies a imatges de satèl·lit no ha resultat ser suficientment satisfactòria, ja que les concentracions de DOC, calculades amb les dades de CDOM obtingudes a partir dels valors de reflectància, mostren un percentatge de RMSE del 60 %,

error que podria ser assumit en funció dels objectius de l'estudi, ja que per a determinar només la variació espacial és una bona relació.

A diferència del que s'ha aconseguit amb la concentració de CDOM, la utilització de diversos algoritmes per a una mateixa variable ( $Z_{DS}$  i concentració de clorofil·la  $a$ ) complica la seua utilització i implica un major processament de les imatges (innecessari amb un algoritme general) i un coneixement del comportament de les variables estudiades a les masses d'aigua per a corregir possibles errors.

Els mapes temàtics que mostren la variació espacial al llarg de l'embassament d'Oliana (Fig. 4.13), classificat com a mesotròfic l'any 2015 (CHE, 2015), mostren com a la cua de l'embassament, on es produeix l'entrada del riu amb càrrega de nutrients i matèria orgànica, hi ha major concentració de clorofil·la  $a$  i CDOM, i menor  $Z_{DS}$ . En avançar l'aigua al llarg de l'embassament la concentració de CDOM disminueix un 30 % fins a la presa, probablement degut a l'activitat microbiana i al fotoblanqueig. Sabent que el TRH és de 28 dies podem dir que aquesta degradació s'aproxima molt als resultats obtinguts per Vähätalo & Wetzel (2004), on la radiació solar va descompondre el 96% del CDOM durant 70 dies d'exposició, el que equivaldria al 38 % en 28 dies. Aquesta reducció va lligada a una disminució de la disponibilitat de nutrients, i per tant a una disminució de la biomassa de fitoplàncton, i amb ell la concentració de clorofil·la  $a$ . Aquesta disminució de concentracions juntament amb la sedimentació gradual dels SS provoca un augment de la  $Z_{DS}$ . Els embassaments, a més de disminuir la concentració de nutrients i sòlids en suspensió, regularitzen i disminueixen la variabilitat dels fluxos de dites variables (Margalef, 1983).

L'aplicació dels algoritmes en funció de l'ET de les masses d'aigua va ser totalment satisfactòria. Els resultats que es van obtenir utilitzant els algoritmes elaborats van anar en concordança amb l'estat tròfic de la massa

d'aigua establert a l'informe de la CHE de l'any 2015. Això demostra que els algoritmes desenvolupats són una bona ferramenta per a aconseguir augmentar la resolució espacial de les variables estudiades a tota la conca hidrogràfica del Ebre durant el període estival, i obtenir mapes de la qualitat de l'aigua per a les diferents masses d'aigua en general i per al sistema de la conca del riu Ebre en particular.

Tot i això, als mapes temàtics de l'embassament de Maidevera s'observa que l'única variable que no determina l'ET de l'embassament com a eutròfic és la variable CDOM, encara que els valors coincideixen amb les dades obtingudes *in situ* per a eixe any (91 QSE). Això es deu a que l'origen de la matèria orgànica és autòctona, vista l'elevada concentració de clorofil·la *a* i el baix TRH (9 mesos). Per tant, degut a que l'origen de la matèria orgànica es troba en l'alliberament extracel·lular de les algues fitoplanctòniques, i que la descomposició dels compostos orgànics excretats, en gran mesura làbils, sovint és molt ràpida (<48 h) (Wetzel, 2001), els valors de CDOM són menors i per tant, es subestima la qualitat de l'aigua dels embassaments eutròfics i hipereutròfics (on l'origen de la matèria orgànica és predominantment autòctona).

L'evolució temporal de les variables estudiades amb imatges corresponents a les 4 estacions de l'any (tot i que els algoritmes s'han elaborat només amb mostres del període estival) també va resultar satisfactòria. S'observa l'evolució de les variables influenciades majoritàriament pel flux d'entrades d'aigua, ja que els embassaments del tram baix del riu Ebre tenen un baix TRH, 1,51 mesos en el cas de Mequinensa i 0,19 mesos en el de Riba-roja, tot i que tenen una gran capacitat, 1.534 i 210 hm<sup>3</sup> respectivament. Per tant, l'ús dels diferents algoritmes calculats ha facilitat obtenir uns mapes temàtics coherents, donat que els algoritmes s'apliquen en funció de la massa d'aigua.



El riu Ebre, tot i tenir un gran nombre d'embassaments (68) que poden laminar les avingudes, protagonitza any rere any episodis d'inundacions al seu tram mig, degut a episodis de pluges i desgel a finals de Febrer i principis de Març. Aquesta característica s'observa molt bé a la imatge de Febrer que s'ha processat, on s'observa ja a la imatge en color (Fig. 6.29) la quantitat de matèria en suspensió que arrastra el riu. Açò es reflexa en els valors anuals més baixos de  $Z_{DS}$  (Fig. 6.30) i els més alts de concentració de CDOM (Fig. 6.34). En canvi la concentració de clorofil·la  $a$  és molt baixa.

A la figura del mes d'Abril, s'observa com a l'embassament de Mequinensa augmenta la  $Z_{DS}$  (Fig. 6.30) en haver passat els efectes de la riuada, en canvi a l'embassament de Riba-roja no ocorre açò perquè encara hi ha un importat flux d'entrada provinent del riu Segre. I a més, la concentració de clorofil·la  $a$  (Fig. 6.32) augmenta a tot el tram però de forma més acusada a l'embassament de Riba-roja. La concentració de CDOM disminueix a tot el tram (Fig. 6.34).

A la imatge del mes d'Agost la  $Z_{DS}$  és major que en qualsevol altra imatge al llarg de tot el tram (Fig. 6.30). S'observa com la  $Z_{DS}$  disminueix cap a la cua dels embassaments al mateix temps que augmenta la concentració de clorofil·la  $a$  (Fig. 6.32). La concentració de CDOM segueix disminuint a tot el tram (Fig. 6.34). Per tant, l'estiu coincidiria amb un descens de la producció primària motivat per l'esgotament de nutrients després del pic de producció típic de finals de primavera (Russel-Hunter, 1970).

A l'Octubre s'observa una disminució de la  $Z_{DS}$ , sobretot a la cua dels embassaments (Fig. 6.30), però la concentració de CDOM no augmenta sinó que registra els valors més baixos de les 4 imatges processades, exceptuant la cua de Riba-roja (Fig. 6.34). Per tant, aquesta reducció en la  $Z_{DS}$  està provocada per l'augment de la concentració de clorofil·la  $a$  (Fig. 6.32), sobretot cap a la presa de Mequinensa i la cua de Riba-roja. L'augment de la producció primària

després dels mínims estivals pot estar produïda per la mescla de la columna d'aigua després de l'estratificació estival, que rendeix disponibles els nutrients de l'hipolimnion. Amb tot, és més probable que la causa siga l'entrada d'aigua amb nutrients per les pluges de tardor, ja que una important alimentació superficial fa a la producció primària menys dependent del retorn a la superfície dels elements nutritius acumulats a les capes profundes (Margalef, 1983). També voldríem incidir en la successió de zones amb baixa concentració de clorofil·la  $a$  (Fig. 6.32) i CDOM (Fig. 6.34) a l'embassament de Mequinensa que, tenint en compte el que s'ha dit anteriorment, probablement estiguen relacionades amb l'entrada d'aigua que desplaçaria la població de fitoplàncton cap a la presa, i degut a les característiques hidromorfològiques es produeixen acumulacions en certs punts i no en altres.

Si s'observen atentament els mapes temàtics de concentració de CDOM (Fig. 6.34) a l'embassament de Mequinensa, es poden detectar diversos punts d'acumulació de CDOM on es registren sistemàticament valors més alts que els de les proximitats. Aquests punts són: la part exterior del meandre més pronunciat que es situa a la part esquerra de la imatge, i un punt on l'embassament s'estreta abans d'arribar a la zona de la presa. Punts on les corrents d'aigua es veuen alterades per la profunditat i/o la forma dels marges.

Aquesta acumulació de la concentració en determinats punts també s'observa amb la clorofil·la  $a$ , principalment a les imatges de febrer, abril i octubre. Això està relacionat amb la hidrodinàmica, induïda tant per factors externs (acció del vent, balanç entrada/eixida), com interns (topografia del llit, morfologia del marge) i que influeix altament en l'heterogeneïtat espacial de les microalgues (Moñino *et al.*, 2006).

L'evolució de les variables estudiades al tram baix del riu Ebre al llarg de l'any esta fortament influenciada per les riuades. De forma generalitzada es podria resumir que la  $Z_{DS}$ , després dels mínims provocats per la riuada,

augmenta al llarg de l'any fins a octubre, quan torna a reduir-se. La concentració de clorofil·la  $a$  augmenta a primavera i tardor mentre que es redueix a l'hivern i a l'estiu. I la concentració de CDOM, després del màxim de la riuada, va descendint gradualment al llarg de l'any.

L'augment de la resolució espacial dels paràmetres estudiats mitjançant l'ús de sensors satel·litaris ha resultat molt complexa, ja que a les limitacions i errors intrínsecs a la manipulació de les mostres durant el mostreig i posterior anàlisi i la poca resolució efectiva d'algunes zones, s'han d'afegir les limitacions per la poca resolució radiomètrica del sensor emprat, la falta d'un mètode òptim per a la correcció atmosfèrica en Landsat-8 per a les masses d'aigua, la gran diversitat d'aquestes en quant a les seues IOP i a la poca disponibilitat de temps per a fer coincidir els mostreig de camp i la presa de la imatge pel satèl·lit.

D'acord amb els resultats obtinguts en aquest estudi, podem dir que els algoritmes obtinguts per a calcular els valors dels paràmetres estudiats mitjançant imatges Landsat 8 són bons i poden ser aplicats en futurs projectes, ja que els llindars establerts a partir de les diferències entre els espectres de reflectància són una bona ferramenta per diferenciar les masses d'aigua a l'hora d'aplicar uns o altres algoritmes.

Per a la futura aplicació dels algoritmes hauran d'obtenir-se dades de referència *in situ* de mostres preferentment puntuals, però aquests resultats ens demostren la possibilitat d'utilitzar també mostres integrades en teledetecció. A més, si l'objectiu de l'estudi és establir l'ET de les masses d'aigua, vist que amb la concentració de CDOM es podria subestimar, l'aplicació dels algoritmes s'hauria de centrar en les variables de concentració de clorofil·la  $a$  i  $Z_{DS}$ , deixant l'algoritme de la matèria orgànica per a estudis de quantificació, del metabolisme dels ecosistemes o del cicle del carboni. Algoritme que s'aplicar-se seguiria el processament d'imatges descrit a l'apartat metodològic, mentre

que per a obtenir una imatge processada per a la  $Z_{DS}$  i la concentració de clorofil·la  $a$  és necessària una major elaboració de les imatges. Els resultats obtinguts en el cas de la  $Z_{DS}$  i la concentració de clorofil·la  $a$  han portat a utilitzar un procediment més elaborat, de forma que s'haurien de processar les imatges per als tres algoritmes definits i restar les bandes pertinents entre si per a obtenir els valors que indiquen quin algoritme aplicar.

Actualment les imatges amb una baixa resolució espectral són de fàcil accés, i en alguns casos estan disponibles amb els valors de reflectància en superfície (ja processades pel que fa a la correcció atmosfèrica i la georeferenciació). Per tant, la reducció en termes de costos i l'augment en volum d'informació respecte als sistemes de seguiment *in situ* és ben evident, tot i que s'ha de tenir clar que els estudis *in situ* són necessaris per a obtenir dades de referència i per a dur a terme anàlisis en profunditat i/o més específics. No obstant això, amb la millora dels sensors satel·litaris que presenten una resolució espacial i radiomètrica adients, es podrà aprofundir més i millor en la recerca d'algoritmes que permeten obtenir mapes de distribució de variables òptiques molt més acurats. Açò permetrà optimitzar els nostres esforços i amb més freqüència basar la nostra vigilància en les tècniques de teledetecció per millorar el contingut d'informació i limitar els costos (Östlund *et al.*, 2001).



## 7. DISCUSSIÓ GENERAL

---

Els estudis elaborats al llarg de la present tesi demostren la variabilitat d'embassaments que es poden trobar a la conca del riu Ebre atenent a tres variables relacionades amb les IOP (la transparència, el fitoplàncton i la matèria orgànica) el que comporta tenir masses d'aigua amb espectres d'absorció molt diversos i embassaments de totes les classes d'ET.

Condicions i necessitats diverses requereixen solucions específiques, com diu la pròpia DMA i, per tant, aquesta diversitat s'ha de tenir en compte en la planificació i execució de les mesures destinades a l'estudi i seguiment de les masses d'aigua de forma puntual. Així, la variabilitat d'embassaments ens ha dut en ocasions a elaborar resultats i metodologies depenent dels tipus d'embassaments determinats per la classificació aprovada per la IPH, en funció de les característiques de l'espectre d'absorció de la massa d'aigua o del seu ET.

Les metodologies emprades de forma habitual per a l'estudi de la qualitat de l'aigua dels embassaments no sempre són les més avançades tecnològicament, però la comparació de mètodes a nivell regional o local pot ajudar a millorar aquells no tan avançats però més fàcils d'utilitzar i econòmics (com és el cas de la transparència mesurada com a profunditat del disc de Secchi), la qual cosa els fa molt atractius per a reduir costos en l'estudi i seguiment de l'estat de les masses d'aigua. Tot i que som conscients que la mesura exacta de la zona fòtica només es pot aconseguir utilitzant un luxòmetre de PAR, també pensem que si es vol utilitzar el disc de Secchi per a determinar la transparència als embassaments de la conca de l'Ebre, les mesures seran més exactes amb els multiplicadors obtinguts al capítol 3 que amb un multiplicador únic per a tots els tipus d'embassaments. La validesa i predictibilitat d'aquesta

mesura radica en la disponibilitat d'una bona quantitat de dades que, en la mesura del possible, contempen un ampli espectre de possibilitats i d'aparells de mesura alternatius, més sofisticats, que permeten calibrar la nostra mesura (Ordoñez, 2010). Així, amb els nous multiplicadors la mostra integrada seria el més fidel possible, en els resultats dels anàlisis que d'ella es deriven, en comparació a una mostra integrada obtinguda a partir de la mesura de la zona fòtica mitjançant un luxòmetre.

Respecte a la implantació dels nous multiplicadors són necessàries un parell de reflexions. La primera és que només s'han utilitzat mostres del període estival i podria ser que si s'utilitzaren mostres preses al llarg de l'any, quan les aigües dels diferents tipus d'embassaments es veuen alterades per diversos fenòmens com riuades o floracions algals, probablement seria més adient utilitzar els multiplicadors elaborats en funció de la  $Z_{DS}$ , ja que en aquest cas el multiplicador canvia en funció de les característiques de l'aigua i no en funció de la tipologia de l'embassament. Per tant, seria interessant en un futur comprovar els multiplicadors en altres períodes de l'any. La segona reflexió es centra en la influència de la profunditat de la zona fòtica en el valor de concentració de clorofil·la  $a$  de la mostra integrada, és a dir, si la diferència entre els mètodes de càlcul de la profunditat de la zona fòtica influeix en el resultat de concentració de clorofil·la  $a$  i, en conseqüència, es modifica el resultat de l'ET o PE de la massa d'aigua. En aquest sentit, utilitzant les dades del fluorímetre de camp WetStar, es van calcular els valors de concentració de clorofil·la  $a$  per a les profunditats calculades amb el quantòmetre de PAR, el multiplicador DMA i els multiplicadors per tipologia d'embassament. Així, de 71 perfils verticals de clorofil·la  $a$ , els multiplicadors per tipus d'embassament només van modificar l'ET del paràmetre concentració de clorofil·la  $a$  de dos embassaments, empitjorant un de ultraoligotròfic a oligotròfic, i millorant un altre de mesotròfic a oligotròfic. El multiplicador únic DMA a més d'aquests dos, millorava aquest paràmetre en tres embassaments més, un de mesotròfic a

oligotròfic i dos d'eutròfics a mesotròfics. Però només a un dels embassaments, que es veu modificat exclusivament utilitzant el multiplicador DMA, la menor concentració de clorofil·la *a* comportava una millora en l'ET final de l'embassament, de mesotròfic a oligotròfic. En quant al resultat del PE final, no es produïa cap canvi. Al menys amb el fluorímetre de camp, les diferències en la concentració de clorofil·la *a* (derivades de la diferència entre mètodes de càlcul de la profunditat de la zona fòtica) no comporten diferències en els índex de qualitat.

D'altra banda, per a l'anàlisi de la concentració de clorofil·la *a*, es recomana utilitzar un fluorímetre de camp (tot i l'inconvenient d'analitzar mostres puntuals mitjançant mètodes d'extracció per al calibrat), ja que amb el fluorímetre es pot determinar la situació del màxim de clorofil·la *a* al llarg del perfil vertical, informació que ens pot ajudar tant en la presa posterior de mostres puntuals com a l'hora de prendre decisions en l'ús de la gestió hídrica per a millorar l'estat dels embassaments. Es recomana especialment en la determinació de la qualitat de les masses d'aigua molt modificades (embassaments), ja que l'índex que s'exigeix en la normativa de la IPH (PE normatiu) està format per set variables, la qual cosa provoca que la influència de la concentració de clorofil·la *a* sobre l'índex siga menor, i per tant no és necessària una determinació tan acurada.

El mètode de determinació de la concentració de clorofil·la *a* influeix, de manera notable, en els resultats dels índexs de qualitat quan aquests estan formats només per quatre o menys paràmetres; en canvi amb un nombre elevat de variables (com a mínim més de quatre) no és determinant. Per tant, en les anàlisis de masses d'aigua amb índexs de qualitat amb poques variables, el resultat serà diferent si fem ús del mètode cromatogràfic, en donar una concentració de clorofil·la *a* més baixa, que si utilitzem qualsevol altre mètode. Aquesta diferència es veuria incrementada per a masses d'aigua amb baixes



concentracions de clorofil·la *a*. De manera que per a l'anàlisi d'aigües de molt bona qualitat, si no es disposa d'un cromatògraf seria recomanable emprar índexs que contemplen l'ús de més de quatre variables.

Les variables anteriors són habituals en el seguiment de masses d'aigua, però la matèria orgànica mesurada com a concentració de DOC o CDOM no ho es tant, tot i la seua importància dins dels processos com el metabolisme, l'equilibri entre autotròfia i heterotròfia, l'acidesa, l'absorció de nutrients i la biodisponibilitat de compostos tòxics (Stanley *et al.*, 2012). Per aquesta importància i per la seua fàcil determinació, pensem que s'hauria d'incorporar com a criteri de gestió dels ecosistemes. Per exemple: el perfil vertical de CDOM, juntament amb els de temperatura, conductivitat, oxigen, terbolesa i clorofil·la *a* utilitzats per Armengol *et al.* (2009) per a la gestió d'embassaments, serviria per a determinar amb garanties una gestió hídrica dels embassaments. Tenint en compte la concentració de matèria orgànica amb la finalitat de preservar o millorar l'estat ecològic amb les mínimes conseqüències per a la resta del sistema o per als costos de potabilització d'aigües. Però utilitzant sempre criteris d'anàlisi unificats, és a dir, utilitzar les mateixes unitats per així poder relacionar i comparar resultats, ja que al capítol 5 vam observar els dos tipus d'unitats que s'utilitzen per a elaborar dades de fluorescència del CDOM, el component de la matèria orgànica que es pot analitzar *in situ* o a traves de sensors remots.

Malauradament, el fet de no haver trobat una relació general suficientment bona per a obtenir dades de DOC utilitzant concentracions de CDOM, fa que les concentracions de DOC no puguin ser determinades a partir de les mesures de CDOM *in situ* o amb sensors remots. La qual cosa, limita la seua implementació en estudis de seguiment a la conca hidrogràfica del Ebre a mostres de superfície i embassaments amb un TRH menut.

Un altre problema respecte a l'anàlisi de la matèria orgànica és determinar l'ET d'una massa d'aigua, ja que divergeix de les altres variables estudiades ( $Z_{DS}$  i concentració de clorofil·la  $a$ ) quan predomina la matèria orgànica d'origen autòcton, o dit d'una altra forma, quan les concentracions de clorofil·la  $a$  són elevades. Vist que la matèria orgànica d'origen autòcton es deu en part a les excrecions de les algues fitoplactòniques, i és molt més làbil i es descompon molt més ràpidament que la matèria al·lòctona. Aquest és el mateix motiu pel qual, al capítol 5, es determina que la relació entre DOC i CDOM no es bona a elevades concentracions de clorofil·la  $a$ , i també perquè al PCA del capítol 6 als embassaments de tipus 1 (amb més concentració de clorofil·la  $a$ ) es registra menys matèria orgànica que als embassaments de tipus 2 (amb menys clorofil·la  $a$  però més matèria orgànica).

Així, l'obtenció d'una bona relació entre els valors de reflectància i les dades de concentració de CDOM durant el període estival, es deu a que durant l'estiu la matèria orgànica d'origen autòcton provinent de la producció primària disminueix en esgotar-se els nutrients després del màxim primaveral, i la matèria orgànica al·lòctona s'incrementa degut a l'augment del flux d'aigua, (destinada al regadiu) que redueix el TRH. Per aquest motiu és el CDOM qui té major influència en l'espectre d'absorció de l'aigua i la relació amb la concentració de DOC és millor. Vist que les aigües epicontinentals tenen un paper important en el segrest, el transport i mineralització del carboni orgànic (Battin *et al.*, 2009; Tranvik *et al.*, 2009), un estudi de l'evolució del CDOM al llarg d'un embasament o del sistema de la conca amb el nostre algoritme només permetria avaluar el període estival. La qual cosa fa inevitable validar, en un futur, l'algoritme obtingut amb dades obtingudes al llarg d'un any.

Els algoritmes obtinguts per a les variables  $Z_{DS}$  i concentració de clorofil·la  $a$  també necessitarien d'aquesta comprovació per tal de confirmar si el seu ús està o no restringit al període estival, però la necessitat d'obtenir diversos algoritmes per a una mateixa variable en funció del seu valor de reflectivitat (i haver determinat uns límits per a la seua aplicació de forma inequívoca) ens fa pensar que el que havia estat inicialment un problema ara podria fer vàlids els algoritmes per a qualsevol període de l'any, ja que s'apliquen en funció de les característiques de la massa d'aigua.

Els resultats de la variació temporal dels embassaments ens fan repensar quin hauria de ser el període de mostreig anual. Així, amb la possibilitat d'utilitzar la teledetecció com a ferramenta de seguiment, el més recomanable seria analitzar el mateix nombre d'embassaments que s'analitzen actualment (30 en el cas de la CHE), però dividir l'esforç de camp en tres períodes amb l'anàlisi de deu embassaments per període (primavera, estiu i tardor), intentant analitzar embassaments dels diferents estats tròfics per a obtenir un ampli rang de dades per a la validació de l'estudi. Així, mitjançant les imatges de satèl·lit es podrien analitzar tots els embassaments tres vegades a l'any. Per posar un exemple, dins de la CHE aquests embassaments podrien ser: El Val i Maidevera (Eutròfics), Ebro, Rialb i Mequinensa (Mesotròfics), Escales, Santa Ana i Calanda (Oligotròfics) i Baserca i Lanuza (Ultraoligotròfics).

El protocol dels mostreigs periòdics, tenint en compte la finalitat i les exigències de les anàlisis de seguiment de masses d'aigua molt modificades, es veuria modificat en primer lloc en la determinació de la profunditat de la zona fòtica, on es seguiria fent servir el disc de Secchi però utilitzant els nous multiplicadors per tipus d'embassament. En segon lloc, vist que en el càlcul del PE normatiu no influeix el tipus de mètode per a determinar la concentració de clorofil·la  $a$ , l'obtenció d'aquesta variable es duria a terme amb fluorímetres de camp (recomanant un sensor conduit i amb sensor de profunditat) i utilitzant per

al calibratge mostres puntuals de zones on el perfil és constant, amb el que s'obtidria a més de la concentració de la zona fòtica la situació de la concentració màxima.

En un esforç per determinar les variables utilitzant mètodes alternatius per a l'anàlisi de dades regionals més rendibles i eficients (però menys invasius i que proporcionen dades similars o addicionals a les ja recollides *in situ*) s'utilitzaria la teledetecció fent servir els algoritmes obtinguts al capítol 6, per a transformar els valors de reflectància d'imatges del Landsat 8 en valors de les variables que ens interessin. Com a valor de clorofil·la *a* s'utilitzaria la concentració de la mostra integrada de la profunditat de visió del disc de Secchi del fluorímetre de camp.

Juntament amb aquests canvis metodològics pensem que s'hauria d'afegir el seguiment de la matèria orgànica (amb la realització de perfils verticals i l'elaboració de mapes temàtics) per tres motius: el primer és que gràcies al seguiment del CDOM es podria prevenir i reduir la presència de matèria orgànica als embassaments, la qual cosa repercutiria en la reducció de costos de potabilització d'aigües per a abastiment; el segon perquè podria ajudar en la reducció d'emissions de gasos d'efecte hivernacle a l'atmosfera, vist que un estudi de Tremblay *et al.* (2005), en embassaments boreals, demostra que les emissions de gasos hivernacle eren de tres a 10 vegades superiors en embassaments que als llacs naturals; i el tercer perquè també ajudaria a millorar la comprensió del cicle global del carboni, clau en els models climàtics globals. Estudis que prenen importància a les zones temperades on les previsions pel canvi climàtic indiquen un futur amb una forta reducció de les precipitacions, el que es traduirà en un augment de la producció primària a les aigües epicontinentals i una major durada de l'estratificació i sedimentació que generaran una major prevalença de l'anòxia hipolimnètica i, en conseqüència, de la producció de CH<sub>4</sub>, com indiquen Tranvik *et al.* (2009) al seu estudi.

L'adequada gestió hídrica dels embassaments d'abastiment és essencial si es vol mantenir un adequat estat ecològic de les masses d'aigua. Però la diversitat de propietaris dels embassaments i de la seua gestió, dificulta moltíssim dur a terme una gestió hídrica supeditada a l'estat ecològic de les masses d'aigua. Per tant, de la mateixa manera que els plans hidrològics de conca marquen els caudals ecològics que han de deixar els embassaments, també haurien de marcar unes pautes en la gestió hídrica en funció de l'estat ecològic de l'embassament i de les precipitacions anuals.

El que es pretén és què en el seguiment de la qualitat de l'aigua dels embassaments, les anàlisis es duguen a terme amb el menor nombre de mostres necessàries i mínim processat, per a obtenir el major nombre d'informació possible que ens ajude en el propòsit de determinar l'estat ecològic de la massa d'aigua i en la presa de decisions en la seua gestió hídrica. Vist que el coneixement del funcionament limnològic dels embassaments pot permetre una sèrie d'actuacions conduents no només al manteniment d'una eutròfia acceptable, sinó inclús a millorar la qualitat de l'aigua (Toja, 1982), per la qual cosa aquest coneixement pareix prioritari en la gestió adequada del mateix (Navarro *et al.*, 2010).

No obstant això, els algorismes establerts també podrien ser utilitzats per a millorar els coneixements ambientals de les masses d'aigua en estudis o projectes d'investigació, i no exclusivament per al compliment d'una normativa. Per exemple, es podria estudiar la asimetria longitudinal en superfície, de les tres variables estudiades, sense necessitat de fer grans esforços de mostreig, la qual cosa ens donaria informació sobre la capacitat depuradora dels embassaments. Com s'ha observat als mapes temàtics de l'embassament d'Oliana (capítol 6), la morfologia d'aquest embassament corrobora el dit per Armengol (2000) al seu estudi d'anàlisi i valoració dels embassaments com a ecosistemes, i és què els embassaments situats en valls llargues i estretes

---

presenten les millors condicions possibles per a l'estudi de la depuració de l'aigua. A més, el gradient longitudinal de les variables estudiades també aportaria informació sobre la hidrodinàmica dels embassaments, ja que les zones on l'estat ecològic de la massa d'aigua siga menor, estarien indicant que el flux hídic és menor en ser afectat per la morfologia del marge i la topografia del llit, i aleshores en aquest punt s'acumularien els nutrients i les partícules en suspensió.



# CONCLUSIONS

---

1. La característica òptica que més influeix la transparència als embassaments de la conca hidrogràfica de l'Ebre és la quantitat de sòlids en suspensió.
2. Els multiplicadors elaborats en funció dels tipus d'embassaments, segons la classificació elaborada pel Centre d'Estudis i Experimentació d'Obres Públiques, milloren el càlcul de la profunditat de la zona fòtica a partir de la profunditat del disc de Secchi. Per tant, es recomana el seu ús en la demarcació de la Confederació Hidrogràfica del Ebre per als mostreigs en període estival. Seria interessant, però, validar en un futur l'ús dels multiplicadors en funció de la  $Z_{DS}$  al llarg de l'any per comprovar la seua utilitat, ja que estan determinats per les característiques òptiques de l'aigua i no pel tipus d'embassament.
3. Els mètodes de mesura de la concentració de clorofil·la *a*, l'espectrofotomètric, el fluorimètric i el cromatogràfic, ofereixen resultats comparables dins de la zona fòtica, però no per a mostres de fons. Per tant, les conversions *in situ* de fluorimetria en concentració de clorofil·la *a* de la zona fòtica són bones estimacions, especialment amb un fluorímetre conduït.
4. Per a dur a terme un estudi o seguiment d'una massa d'aigua, l'elecció de l'índex de qualitat haurà d'estar supeditada al seu nivell d'eutròfia i al mètode de que es dispose per al càlcul de la concentració de clorofil·la *a*, per a així minimitzar l'error en la classificació de la massa d'aigua.



5. En la pràctica rutinària d'anàlisis de seguiment puntual per al control de la qualitat, s'han de dur a terme molts anàlisis durant un període de temps reduït, obtenir la màxima informació possible i que, a més, siga adequada per a l'aplicació d'índexs de qualitat. Per tant, es recomana l'ús de la fluorimetria de camp per la seua eficiència i volum d'informació ja que, a més de la concentració de clorofil·la *a* de la zona fòtica, podem determinar on es troba el màxim de concentració de clorofil·la *a* del perfil vertical, el que ens serviria per a adaptar la gestió hídrica a les condicions de l'embassament i millorar la seua qualitat.
6. La diferència en la distribució vertical de les concentracions de carboni orgànic dissolt i matèria orgànica dissolta acolorida, que de manera general disminueixen i augmenten en profunditat respectivament, limita el estudi en busca d'una relació entre les dues variables a mostres de superfície o de la zona fòtica.
7. Podem afirmar que existeix una forta relació entre la matèria orgànica dissolta acolorida i el carboni orgànic dissolt en embassaments amb un baix temps de residència hidràulica. Per tant, el nostre és un bon algoritme per a determinar el carboni orgànic dissolt a partir de dades de matèria orgànica dissolta acolorida per a mostres superficials i per al període i àmbit d'estudi.
8. La concentració de clorofil·la *a*, com a font de matèria orgànica autòctona, i el temps de residència hidràulica, com a determinant de la matèria orgànica al·lòctona, són les variables que influeixen més fortament en la relació entre el carboni orgànic dissolt i la matèria orgànica dissolta acolorida per a l'estació i àmbit d'estudi. Aquesta relació es veu minvada en augmentar la concentració de clorofil·la *a* i el temps de residència hidràulica.

9. Els algoritmes obtinguts, per a l'augment de la resolució espacial dels paràmetres estudiats mitjançant l'ús de sensors satel·litaris, són adequats per a futurs estudis i per al seguiment de la qualitat de l'aigua en el període i àmbit d'estudi.
10. L'obtenció d'un algoritme únic per a la determinació de la matèria orgànica dissolta acolorida en període estival s'aconsegueix a causa de la major influència de la matèria orgànica en l'espectre d'absorció. A l'estiu la producció primària disminueix en esgotar-se els nutrients després del màxim primaveral, reduint-se la influència de la concentració de clorofil·la *a* en l'espectre d'absorció, mentre que la presència de matèria orgànica al·lòctona augmenta pel flux d'aigua destinada al regadiu.
11. La variabilitat espacial dels paràmetres observats als mapes temàtics ha demostrat l'asimetria característica dels embassaments entre la cua i la presa. Per tant, la determinació de la qualitat de l'aigua limitada a una mostra prop de la presa ens dona informació de l'aigua que extraurem de l'embassament, important per a la gestió hídrica, però no de l'estat ecològic al llarg d'aquest.
12. La utilització de sensors satel·litaris ens permet el coneixement de la qualitat ecològica de totes les masses d'aigua, tant en un període concret com al llarg de les estacions de l'any, complementat els estudis amb dades de mostreig de camp per a l'elaboració de les equacions.



# BIBLIOGRAFIA

---

- Abaurre, I.C.** (2008). Ecología del mejillón cebra ("Dreissena polymorpha") en el tramo inferior del río Ebro: problemática y posibilidades de control. *Organismo Autónomo Parques Nacionales*. 288 pp.
- Abramowitz, M. and Stegun, I. A.** (1964). *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables* (Vol. 55). New York: Courier Corporation.
- Alparslan, E., Aydoner, C., Tufekci, V. & Tufekci, H.** (2007). Water quality assessment at Omerli Dam using remote sensing techniques. *Environmental Monitoring and Assessment*, 135, 391–398.
- APHA** (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater. 18<sup>th</sup> edition*. American Public Health Association. Washington D.C., USA. 1105 pp.
- APHA** (1998). *Standard Methods for the examination of water and wastewater. 20th edition*. American Public Health Association. Washington D.C., USA. 1220 pp.
- Arocena, R., & Conde, D.** (1999). *Métodos en ecología de aguas continentales con ejemplos de Limnología en Uruguay*. Montevideo: DIRAC/FC/UdelaR.
- Arenz, R.F. Jr., Lewis, W.M. Jr, & Saunders III, J.F.** (1996). Determination of chlorophyll and dissolved organic carbon from reflectance data for Colorado reservoirs. *Int. J. Remote Sens.*, 17 (8), 1547-1565.
- Armengol, J.** (2000). Análisis y Valoración de los embalses como ecosistemas. *En Conferencia Internacional del Seminario Permanente Ciencia y Tecnología del Agua*, 6 (pp. 1-20). Iberdrola.
- Armengol, J., Caputo, L., Comerma, M., Feijoó, C., García, J.C., Marcé, R., Navarro, E. & Ordoñez, J.** (2003). Sau reservoir's light climate: relationships between Secchi depth and light extinction coefficient. *Limnetica*, 22 (1-2), 195-210.
- Armengol, J., Rodríguez, J.J., García, J.C., Ordoñez, J. y Marcé, R.** (2009). La gestión de los embalses en relación a la calidad del agua en condiciones de sequía extrema. *Ingeniería del agua*, 16 (4), 285-294.

- Arnell, N.G.** (1999). The effect of climate change on hydrological regimes in Europe: a continental perspective. *Global Environ. Chang.*, 9, 5-23.
- Ayoub, L. M., Hallock, P., Coble, P. G., & Bell, S. S.** (2012). MAA-like absorbing substances in Florida Keys phytoplankton vary with distance from shore and CDOM: Implications for coral reefs. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 420, 91-98.
- Baker, A. & Spencer, R.G.** (2004). Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Sci. Total Environ.*, 333 (1), 217-232.
- Battin, T.J., Luysaert, S., Kaplan, L.A., Aufdenkampe, A.K., Richter, A., & Tranvik, L.J.** (2009). The boundless carbon cycle. *Nat Geosci.*, 2, 598-600.
- Beeton, M.** (1958). Relationships between Secchi disc readings and light penetration in Lake Huron. *Trans. Am. Fish. Soc.* 87, 73-79.
- Belzile, C., Roesler, C.S., Christensen, J.P., Shakhova, N. & Semiletov, I.** (2006). Fluorescence measured using the WETStar DOM fluorometer as a proxy for dissolved matter absorption. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 67 (3), 441-449.
- Bidigare, R., Orldrusekh, M. & Brooks, J.** (1993). Influence of the Orinoco river outflow on distribution of algal pigments in the Caribbean sea. *J. Geophys. Res.*, 98 (2), 2259-2269.
- Birge, E.A. & Juday, C.** (1934). Particulate and dissolved organic matter in inland lakes. *Ecol. Monogr.* 4, 440-474.
- Blough, N.V. & Del Vecchio, R.,** (2002). Chromophoric DOM in the coastal environment. *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*, 509-546.
- Blough, N.V. & Green, S.A.** (1995). Spectroscopic characterization and remote sensing of non-living organic matter. In Zepp R.G. & Sonntag C. (eds.) *The Role of Non-living Organic Matter in the Earth's Carbon Cycle*, John Wiley & Sons Ltd, 23-45.
- Blough, N.V. & Zepp, R.G.** (1990). *Effects of solar ultraviolet radiation on biogeochemical dynamics in aquatic environments: report of a workshop, Marine Biological Laboratory, Woods Hole, Massachusetts, October 23-26, 1989.* Woods Hole Oceanographic Institution Technical Report. 194 pp.
- Blough, N.V., & Zepp, R.G.** (1995). Reactive oxygen species in natural waters. In *Active oxygen in chemistry* (pp. 280-333). Springer Netherlands.

- Brando, V.E., & Dekker, A.G.** (2003). Satellite hyperspectral remote sensing for estimating estuarine and coastal water quality. *IEEE T. Geosci. Remote.*, 41 (6), 1378-1387.
- Brezonik, P., Menken, K. D., & Bauer, M.** (2005). Landsat-based remote sensing of lake water quality characteristics, including chlorophyll and colored dissolved organic matter (CDOM). *Lake Reserv. Manage.*, 21 (4), 373-382.
- Brunet, C., Brylinski, J.M., Degros, N. & Hilde, D.** (1992). Study of the phytoplanktonic biomass in the Eastern part of the English Channel: Comparison of three methods of measuring chlorophyll *a* concentrations. *J. Rech. Oceanogr.* 16 (3-4), 95-99.
- Buchaca, T., Felip, M. & Catalan, J.** (2005). A comparison of HPLC pigment analyses and biovolume estimates of phytoplankton groups in an oligotrophic lake. *J. Plankton Res.*, 27, 91-101.
- Carstensen, J. & Henriksen, P.** (2009). Phytoplankton biomass response to nitrogen inputs: a method for WFD boundary setting applied to Danish coastal waters. *Hydrobiologia*, 633 (1), 137-149.
- Carvalho, L., Solimini, A.G., Phillips, G., Pietiläinen, O.P., Moe, J., Cardoso, A.C., Solheim A.L., Ott, I., Søndergaard, M., Tartari, G. & Rekolainen, S.** (2009). Site-specific chlorophyll reference conditions for lakes in Northern and Western Europe. *Hydrobiologia*, 633 (1), 59-66.
- CHE** (2011). Informe final potencial ecológico en embalses 2010. Explotación de la Red de Control Operativo en Embalses en aplicación de la Directiva Marco del Agua en la Cuenca del Ebro. *Área de calidad de aguas, Confederación Hidrográfica del Ebro*. Disponible en: <http://www.chebro.es>.
- CHE** (2012). Informe final potencial ecológico en embalses 2011. Explotación de la red de seguimiento de embalses en aplicación de la directiva marco del agua en la cuenca del Ebro. *Área de calidad de aguas, Confederación Hidrográfica del Ebro*. Disponible en: <http://www.chebro.es>.
- CHE** (2013). Informe final potencial ecológico en embalses 2012. Explotación de la red de seguimiento de embalses en aplicación de la directiva marco del agua en la demarcación hidrográfica del Ebro. *Área de calidad de aguas, Confederación Hidrográfica del Ebro*. Disponible en: <http://www.chebro.es>.
- CHE** (2014a). Memoria 2014. Confederación Hidrográfica del Ebro. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. 178 pp.

- CHE** (2014b). Informe final potencial ecológico en embalses 2013. Explotación de la red de seguimiento de embalses en aplicación de la directiva marco del agua en la demarcación hidrográfica del Ebro. *Área de calidad de aguas, Confederación Hidrográfica del Ebro*. Disponible en: <http://www.chebro.es>.
- CHE** (2015). Informe final potencial ecológico en embalses 2014. Explotación de la red de seguimiento de embalses en aplicación de la directiva marco del agua en la demarcación hidrográfica del Ebro. *Área de calidad de aguas, Confederación Hidrográfica del Ebro*. Disponible en: <http://www.chebro.es>.
- CHE** (2016). Informe final potencial ecológico en embalses 2015. Red de seguimiento de masas de agua muy modificadas en la demarcación hidrográfica del Ebro. *Área de calidad de aguas, Confederación Hidrográfica del Ebro*. Disponible en: <http://www.chebro.es>.
- Chen, R.F. & Gardner, G.B.** (2004). High-resolution measurements of chromophoric dissolved organic matter in the Mississippi and Atchafalaya River plume regions. *Mar. Chem.*, 89 (1), 103-125.
- Chen, L., Tan, C.H., Kao, S.J., & Wang, T.S.** (2008). Improvement of remote monitoring on water quality in a subtropical reservoir by incorporating grammatical evolution with parallel genetic algorithms into satellite imagery. *Water Res.*, 42 (1), 296-306.
- Chipman, J.W., Olmanson, L.G., & Gitelson, A.A.** (2009). *Remote sensing methods for lake management: A guide for resource managers and decision-makers*. Developed by North American Lake Management Society in collaboration with Dartmouth College, University of Minnesota, University of Nebraska and University of Wisconsin for the U. S. Environmental Protection Agency. 126 pp.
- CIS 2005.** *Towards a guidance document on eutrophication assessment in the context of European water policies. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)*. Document provisional. Comissió Europea, 133 pp.
- Claudi, R. & Mackie, G.L.** (1994). *Practical manual for zebra mussel monitoring and control*. Lewis Publishers. London. 227 pp.
- Coble, P.G.** (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.*, 51 (4), 325-346.
- Coble, P.G.** (2007). Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chem. rev.*, 107 (2), 402-418.

- Coble, P.G., Green, S.A., Blough, N.V. & Gagosian, R.B.** (1990). Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature* 348 (6300), 432–435.
- Coble, P. G., Del Castillo, C. E., & Avril, B.** (1998). Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 45(10), 2195-2223.
- Cole G.A.** (1983). *Manual de Limnología*. Hemisferio Sur. Buenos Aires, Argentina, 405 pp.
- Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F., McDowell, W.H., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., Duarte, C.M., Kortelainen, P., Downing, J. A, Middelburg, J.J. & Melack, J.** (2007). Plumbing the global carbon cycle: integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 10 (1), 172-185.
- Cullen, J.J.** (1982). The deep chlorophyll maximum: comparing vertical profiles of chlorophyll *a*. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 39 (5), 791-803.
- Cullen, J.J., Yentsch, C.M., Cucci, T.L. & MacIntyre, H.L.** (1988). Autofluorescence and other optical properties as tools in biological oceanography. *In 1988 Orlando Technical Symposium* (pp. 149-156). International Society for Optics and Photonics.
- Curtis, P.J.** (1998). Climatic and hydrologic control of DOM concentration and quality in lakes. *In Aquatic humic substances* (pp. 93-105). Springer Berlin Heidelberg.
- Davis-Colley R.J. & Vant W.N.** (1988). Estimation of optical properties of water from Secchi disk depths. *Water. Res. Bull.* 24, 1329–1335
- Del Castillo, C.E., Gilbes, F., Coble, P.G. & Müller-Karger, F.E.** (2000). On the dispersal of riverine colored dissolved organic matter over the West Florida Shelf. *Limnol. Oceanogr.*, 45 (6), 1425-1432.
- Del Giorgio, P.A. & Davis, J.** (2003). Patterns in dissolved organic matter lability and consumption across aquatic ecosystems. *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*. Acad. Press, San Diego, CA, 399-424.
- DIEC** (2016). Institut d'Estudis Catalans - Diec2, Dlc.iec.cat, data de consulta: 7 d'octubre de 2016. Disponible des de: <http://dlc.iec.cat/results.asp?txtEntrada=tr%EDpton>



- Doña, C., Chang, N. B., Caselles, V., Sánchez, J. M., Camacho, A., Delegido, J., & Vannah, B. W.** (2015). Integrated satellite data fusion and mining for monitoring lake water quality status of the Albufera de Valencia in Spain. *J. Environ. Manage.*, 151, 416-426.
- Dos Santos, A.C.A., Calijuri, M.C., Moraes, E.M., Adorno, M.A.T., Falco, P.B., Carvalho, D.P., Deberdt, D.P. & Benassi, S.F.** (2003). Comparison of three methods for Chlorophyll determination: Spectrophotometry and Fluorimetry in samples containing pigment mixtures and spectrophotometry in samples with separate pigments through High Performance Liquid Chromatography. *Acta Limnol. Bras.*, 15 (3), 7-18.
- D'Sa, E.J. & Miller, R.L.** (2003). Bio-optical properties in waters influenced by the Mississippi River during low flow conditions. *Remote Sens. Environ.*, 84 (4), 538-549.
- Duan, H.T., Zhang, Y.Z., Zhan, B., Song, K.S. & Wang, Z.M.,** (2007). Assessment of chlorophyll-a concentration and trophic state for Lake Chagan using Landsat TM and field spectral data. *Environ. Monit. Assess.*, 129(1-3), 295-308.
- Duan, H., Ma, R., Zhang, Y. & Zhang, B.** (2009). Remote-sensing assessment of regional inland lake water clarity in northeast China. *Limnology*, 10, 135–141.
- Duursma, E. K.** (1972). The fluorescence of dissolved organic matter in the sea. In *NG Jerlov, E. Steeman Nielson: Optical aspects of oceanography* (pp. 237-256). Acad. Press., London.
- European Communities** (2000). *Directiva 2000/60/CE del Parlament Europeu i del Consell de 23 d'octubre del 2000 per la qual s'estableix un marc comunitari d'actuació en l'àmbit de la política d'aigües.* (DOUE L, núm. 327, 22-12-2000, pàg. 1-73).
- European Communities** (2009). *Water Framework Directive Intercalibration Technical Report. Part 2: Lakes.* Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 178 pp.
- European Communities** (2014). *Water Framework Directive Intercalibration Technical Report. Mediterranean Lake, Phytoplankton ecological assessment methods.* Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 70 pp.

- Effler S.W., Perkins M.G., Ohrazda N., Matthews D.A., Gelda R., Peng F., Johnson D.L. & Stepheczuk C.L.** (2002). Tripton, transparency and light penetration in seven New York reservoirs. *Hydrobiologia* 468, 213–232.
- Effler S.W., Gelda R., Perkins M.G. & O'Donnell D.M.** (2005). Modeling light attenuation, secchi disk, and effects of tripton in Seneca River, New York, USA. *J. Am. Water Res. Assoc.*, 41, 971–984.
- Esteves F.A.** (1998). Fundamentos de Limnologia. *Interciencia*, Rio de Janeiro, 602 pp.
- Falkowski, P. & Kiefer, D. A.** (1985). Chlorophyll a fluorescence in phytoplankton: relationship to photosynthesis and biomass. *J. Plankton Res.*, 7, 715–731.
- Ferrari, G.M. & Dowell, M.D.** (1998). CDOM absorption characteristics with relation to fluorescence and salinity in coastal areas of the southern Baltic Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 47 (1), 91-105.
- Ferrari, G.M., Dowell, M.D., Grossi, S. & Targa, C.** (1996). Relationship between the optical properties of chromophoric dissolved organic matter and total concentration of dissolved organic carbon in the southern Baltic Sea region. *Mar. Chem.*, 55 (3), 299-316.
- French, R.H., Cooper, J.J. & Vigg, S.** (1982). Secchi disc relationships. *Water Res. Bull.* 18, 121-123.
- Giardino, C., Pepe, M., Brivio, P. A., Ghezzi, P., & Zilioli, E.** (2001). Detecting chlorophyll, Secchi disk depth and surface temperature in a sub-alpine lake using Landsat imagery. *Sci. Total Environ.*, 268 (1), 19-29.
- Gitelson, A., Garbuzov, G., Szilagyi, F., Mittenzwey, K.H., Karnieli, A., & Kaiser, A.** (1993). Quantitative remote sensing methods for real-time monitoring of inland waters quality. *Int. J. Remote Sens*, 14 (7), 1269-1295.
- Gitelson, A.A., Yacobi, Y.Z., Karnieli, A., & Kress, N.** (1996). Reflectance spectra of polluted marine waters in Haifa Bay, Southeastern Mediterranean: Features and application for remote estimation of chlorophyll concentration. *Israel J. Earth Sci.*, 45, 127-136.
- Golterman, H.L., Clymo, R.S. & Ohnstad, M.A.M.** (1978). *Methods for physical and chemical analysis of fresh waters*. IBP Handbook no. 8, Blackwell Sci. Pub., Oxford, UK. 213 pp.

- Gowen, R.J., Tett, P. & Wood, B.J.B.** (1983). Changes in the major dihydroporphyrin plankton pigments during the spring bloom of phytoplankton on two Scottish sea-lochs. *J. Mar. Biol. Assoc. UK*, 63, 27-36.
- Granéli, W., Lindell, M. & Tranvik, L.** (1996). Photo-oxidative production of dissolved inorganic carbon in lakes of different humic content. *Limnol. Oceanogr.*, 41, 698–706.
- Green, S.A. & Blough, N.V.** (1994). Optical absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 39, 1903–1916.
- Gregor, J., Geriš, R., Maršálek, B., Heteša, J. & Marvan, P.** (2005). In situ quantification of phytoplankton in reservoirs using a submersible spectrofluorometer. *Hydrobiologia*, 548 (1), 141-151.
- Gregor, J. & Maršálek, B.** (2004). Freshwater phytoplankton quantification by chlorophyll a: a comparative study of in vitro, in vivo and in situ methods. *Water Res.* 38, 517–522.
- Gregor, J. & Maršálek, B.** (2005). A simple in vivo fluorescence method for the selective detection and quantification of freshwater cyanobacteria and eukaryotic algae. *Acta Hydroch. Hydrob.*, 33 (2), 142-148.
- Griffin, C. G., Frey, K. E., Rogan, J. & Holmes, R. M.** (2011). Spatial and interannual variability of dissolved organic matter in the Kolyma River, East Siberia, observed using satellite imagery. *J. Geophys. Res.-Biogeosciences*, 116, G03018.
- Han, L., & Jordan, K. J.** (2005). Estimating and mapping chlorophyll-a concentration in Pensacola Bay, Florida using Landsat ETM+ data. *Int. J. Remote Sens.*, 26 (23), 5245-5254.
- Hansell, D. A.** (2002). DOC in the global ocean carbon cycle. *Biogeochemistry of marine dissolved organic matter*, 685-715.
- Härmä, P., Vepsäläinen, J., Hannonen, T., Pyhälähti, T., Kämäri, J., Kallio, K. & Koponen, S.** (2001). Detection of water quality using simulated satellite data and semi-empirical algorithms in Finland. *Sci. Total Environ.*, 268 (1), 107-121.

- Hestir, E. L., Brando, V., Campbell, G., Dekker, A., & Malthus, T.** (2015a). The relationship between dissolved organic matter absorption and dissolved organic carbon in reservoirs along a temperate to tropical gradient. *Remote Sens. Environ.*, 156, 395-402.
- Hestir, E. L., Brando, V. E., Bresciani, M., Giardino, C., Matta, E., Villa, P. & Dekker, A. G.** (2015b). Measuring freshwater aquatic ecosystems: The need for a hyperspectral global mapping satellite mission. *Remote Sens. Environ.*, 167, 181-195.
- Hobbie, J. E.** (1964). Carbon 14 measurements of primary production in two arctic Alaskan lakes. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 15, 360–364
- Hochberg, E., Mobley, C., Park, Y., Goodman, J., Turpie, K., Gao, B., et al.** (2011). *HypSIRI Sun Glint Report*, NASA white paper, 1-72 ([https://hyspiri.jpl.nasa.gov/downloads/2011\\_Sunglint\\_Report/2011\\_HypSIRI\\_Sunglint\\_Report\\_11-4.pdf](https://hyspiri.jpl.nasa.gov/downloads/2011_Sunglint_Report/2011_HypSIRI_Sunglint_Report_11-4.pdf)).
- Hochman, H. T., Müller-Karger, F. E. & Walsh, J. J.** (1994). Interpretation of the coastal zone color scanner signature of the Orinoco River plume. *J. Geophys. Res.-Oceans*, 99 (C4), 7443-7455.
- Hochman, H. T., Walsh, J. J., Carder, K. L., Sournia, A. & Muller-Karger, F. E.** (1995). Analysis of ocean color components within stratified and well-mixed waters of the western English Channel. *J. Geophys. Res. Oceans*, 100 (C6), 10777-10787.
- Hoge, F. E., Vodacek, A. & Blough, N. V.** (1993). Inherent optical properties of the ocean—retrieval of the absorption coefficient of chromophoric dissolved organic matter from fluorescence measurements. *Limnol. Oceanogr.*, 38 (7), 1394–1402.
- Hoge, F. E., Williams, M. E., Swift, R. N., Yungel, J. K. & Vodacek, A.** (1995). Satellite retrieval of the absorption coefficient of chromophoric dissolved organic matter in continental margins. *J. Geophys. Res.-Oceans*, 100 (C12), 24847-24854.
- Hoge, F.E. & Swift R.N.** (1981). Airborne simultaneous spectroscopic detection of laser-induced water-Raman backscatter and fluorescence from chlorophyll *a* and other naturally occurring pigments. *Appl. Opt.* 20, 3197-3205.
- Hoge, F.E. & Swift R.N.** (1986). Active-passive correlation spectroscopy: A new technique for identifying ocean color algorithm regions. *Appl. Opt.* 25, 2571-2583.

- Holmes, R.W.** (1970). The Secchi disk in turbid coastal waters. *Limnol. Oceanogr.*, 15, 688-694.
- Holm-Hansen, O.C., Lorenzen, J., Holmes, R.W. & Strickland, J.D.H.** (1965). Fluorometric determination of chlorophyll. *J. Cons., Cons. Perm. Int. Explor. Mer* 30, 3-15.
- Hu, C., Feng, L., Lee, Z., Davis, C.O., Mannino, A., McClain, C.R. & Franz, B.A.** (2012). Dynamic range and sensitivity requirements of satellite ocean color sensors: Learning from the past. *Appl. Opt.*, 51 (25), 6045-6062.
- Huang, W. & Chen, R.F.** (2009). Sources and transformations of chromophoric dissolved organic matter in the Neponset River Watershed. *J. Geophys. Res.-Biogeosciences*, 114, G00F05.
- Hudson, N., Baker, A., & Reynolds, D.** (2007). Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters-a review. *River Res. Appl.*, 23 (6), 631-649.
- Iannuzzi, T.J., Weinstein, M.P., Sellner, K.G. & Barret, J.G.** (1996). Habitat disturbance and marine development: An assessment of ecological effects. I. Changes in primary production due to dredging and marine construction. *Estuaries*, 19, 257-271.
- IOCCG** (2000). Remote sensing of ocean colour in coastal, and other optically-complex, waters. In *Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group, No. 3*, S. Sathyendranath (Ed.), (pp. 1-140). Dartmouth, NS: IOCCG.
- IOCCG** (2006). Remote sensing of inherent optical properties: fundamentals, tests of algorithms, and applications. In *Reports of the International Ocean-Colour Coordinating Group, No. 5*, Z.-P. Lee (Ed.), (pp. 1-126). Dartmouth, NS: IOCCG.
- Ittekkot, V., Safiullah, S., Mycke, B., & Seifert, R.** (1985). Seasonal variability and geochemical significance of organic matter in the River Ganges, Bangladesh. *Nature*, 317, 800-802.
- Iversen, T.M., Madsen B.L. & Bogestrand J.** (2000). River conservation in the European Community, including Scandinavia. In *Global Perspectives on River Conservation: Science, Policy and Practice*. P.J. Boon, B.R. Davies & G.E. Petts (Eds.), (pp. 79-103). John Wiley & Sons Ltd.

- Jeffrey, S.W., Mantoura, R.F.C. & Wright, S.W.** (1997). *Phytoplankton pigments in oceanography: Guidelines to Modern Methods*. 2nd Edn., UNESCO Publishing, Paris, France, pp: 661.
- Jeffrey, S.T. & Humphrey, G.F.** (1975). New spectrophotometric equations for determining chlorophylls a, b, c1 and c2 in higher plants, algae and natural phytoplankton. *Biochem. Physiol. Pflanz.*, 167: 191-194.
- Jeppesen, E., Kronvang, B., Olesen, J.E., Audet, J., Søndergaard, M., Hoffmann, C.C., Andersen, H.E., Lauridsen, T.L., Liboriussen, L., Larsen, S.E., Beklioglu, M., Meerhoff, M., Ôzen, A. & Özkan, K.** (2011). Climate change effects on nitrogen loading from cultivated catchments in Europe: implications for nitrogen retention, ecological state of lakes and adaption. *Hydrobiologia*, 663 (1), 1-21
- Jodłowska, S. & Latala, A.** (2011). The comparison of spectrophotometric method and high-performance liquid chromatography in photosynthetic pigments analysis. *J. Bio. Sci.*, 11 (2), 63-69.
- Juday, C. & Birge, E. A.** (1933). The transparency, the color and the specific conductance of the lake waters of northeastern Wisconsin. *Trans. Wis. Acad. Sci. Arts Lett.*, 28, 205-259.
- Kalff, J.** (2002). *Limnology: inland water ecosystems*. Prentice Hall. New Jersey. 592 pp.
- Kallio, K.** (1999). Absorption properties of dissolved organic matter in Finnish lakes. *Proc. Estonian Acad. Sci. Biol. Ecol.*, 48, 75-83.
- Kallio, K., Attila, J., Härmä, P., Koponen, S., Pulliainen, J., Hyytiäinen, U.M. & Pyhälähti, T.** (2008). Landsat ETM images in the estimation of seasonal lake water quality in boreal river basins. *Environ. Manage.*, 42, 511–522.
- Kahru, M. & Mitchell, B.G.** (2001). Seasonal and nonseasonal variability of satellite-derived chlorophyll and dissolved organic matter concentration in the California Current. *J. Geophys. Res.* 106, 2517–2529.
- Kiefer, D. A.** (1973). Chlorophyll a fluorescence in marine centric diatoms: responses of chloroplasts to light and nutrient stress. *Mar. Biol.*, 23, 39–46.
- Kirk, J.T.O.** (1994). *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems*. Cambridge University Press. 401 pp.

- Kirk J.T.O.** (2011). *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems*. 3rd Edn., Cambridge University Press. 649 pp.
- Koenings, J.P. & Edmundson J.A.** (1991). Secchi disk and photometer estimates of light regimes in Alaska lakes. Effects of yellow colour and turbidity. *Limnol. Oceanogr.* 36, 91-105.
- Kolber, Z. & Falkowski, P. G.** (1993). Use of active fluorescence to estimate phytoplankton photosynthesis in situ. *Limnol. Oceanogr.*, 38 (8), 1646-1665.
- Kouassi, A.M. & Zika, R.G.** (1990). Light-induced alteration of the photophysical properties of dissolved organic matter in seawater, Part I. Estimates of the environmental rates of the water fluorescence. *Neth. J. Sea Res.*, 27 (1), 25-32.
- Kowalczyk, P., Zablocka, M., Sagan, S., & Kulinski, K.** (2010). Fluorescence measured in situ as a proxy of CDOM absorption and DOC concentration in the Baltic Sea. *Oceanologia*, 52 (3), 431-471.
- Kutser, T.** (2012). The possibility of using the Landsat image archive for monitoring long time trends in coloured dissolved organic matter concentration in lake waters. *Remote Sens. Environ.*, 123, 334-338.
- Kutser, T., Arst, H., Mäekivi, S. & Kallaste, K.** (1998). Estimation of the water quality of the Baltic Sea and lakes in Estonia and Finland by passive optical remote sensing measurements on board vessel. *Lakes and Reservoirs: Research and Management*, 3, 53-66.
- Kutser, T., Pierson, D., Tranvik, L., Reinart, A., Sobek, S. & Kallio, K.** (2005). Using satellite remote sensing to estimate the colored dissolved organic matter absorption coefficient in lakes. *Ecosystems*, 8, 709-720.
- La-Giraudiere, I. de.** (1987). *Chromatographie HPLC des chlorophylles et de leurs formes dérivées. Application a des interfaces (continent-ocean; air-mer)*. Tesi Doctoral. University of Marseille , 125 pp.
- Lampert, W. & Sommer, U.** (2007). *Limnoecology: the ecology of lakes and streams*. Oxford university press. 324 pp.
- Lathrop, R.G. & Lillesand, T.M.** (1986). Use of Thematic Mapper data to assess water quality in Green Bay and central Lake Michigan. *Photogramm Eng Remote Sens*, 52, 671-680.

- Leboulanger C., Dorigo U., Jacquet S., Le Berre B., Paolini G. & Humbert J.F.** (2002). Application of a submersible spectrofluorometer for rapid monitoring of freshwater cyanobacterial blooms: a case study. *Aquat. Microb. Ecol.*; 30 (1): 83–9.
- Lehner, B., Döll, P., Alcamo, J., Henrichs, T. & Kaspar, F.** (2006). Estimating the impact of global change on flood and drought risks in Europe: A continental, integrated analysis. *Climatic Change*, 75 (3), 273-299.
- Likens, G. E. (Ed.)**. (2010). *Biogeochemistry of inland waters*. Academic Press. 728 pp.
- Lillesand, T., Kiefer, R. W. & Chipman, J.** (2014). *Remote sensing and image interpretation*. John Wiley & Sons. 704 pp.
- Lindell, T., Pierson, D., Premazzi, G. & Zilioli, E. (Eds)** (1999). *Manual for Monitoring European Lakes Using Remote Sensing Techniques*. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 164 pp.
- Lorenzen, C.J.** (1966). A method for the continuous measurement of in vivo chlorophyll concentration. *Deep-Sea Res.* 13, 223-227.
- Lorenzen, C.J. & Jeffrey, S.W.** (1980). Determination of chlorophyll in seawater. *Unesco tech. pap. mar. sci*, 35 (1), 1-20.
- Luhtala, H. & Tolvanen, H.** (2013) Optimizing the use of Secchi depth as a proxy for euphotic depth in coastal waters: An empirical study from the Baltic Sea. *ISPRS Int J Geo-Inf* 2:1153–1168.
- Madurga, R.L.** (2004). La crisis de la política hidrológica tradicional: nuevas perspectivas en El agua en España: propuestas de futuro, *Ediciones del Oriente y del Mediterráneo*, 27-68.
- Magnus, P., Jaakkola, J. J., Skrondal, A., Alexander, J., Becher, G., Krogh, T., et al.** (1999). Water chlorination and birth defects. *Epidemiology*, 10, 513–517.
- Malcolm, R. L.** (1985). Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In G. R. Aiken, D. M. Mcknight, R. L. Wershaw, & P. MacCarthy (Eds.), *Humic substances in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation, and characterization* (pp. 181–209). New York: Wiley.



- Mantoura, R.F.C., & Llewellyn, C.A.** (1983). The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their breakdown products in natural waters by reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 151, 297-314.
- Marcé, R., Armengol, J., i Dolz, J.** (2009). Els efectes als embassaments i la seva rellevancia en la quantitat i la qualitat de l'aigua per la garantia del recurs. Aigua i Canvi Climatic. *Agencia Catalana de l'Aigua, Generalitat de Catalunya*, 221-238.
- Margalef, R.** (1983). *Limnología*. Ediciones Omega. Barcelona. 1010 pp.
- Margalef, R., Planas, D., Armengol, J., Prat, N., Vidal, A., Toja, J., Guiset, A. y Estrada, M.** (1976). *Limnología de los embalses españoles*. Volum I i II Dirección General de Obras Hidráulicas. Ministerio de Obras Públicas. Madrid. 421 pp.
- Marra, J. & Langdon, C.** (1993). *An evaluation of an in situ fluorometer for the estimation of chlorophyll a*. Technical Report LDEO-93-1. Lamont-Doherty Earth Observatory, Palisades, NY. 41 pp.
- Matthews, M.W.** (2011). A current review of empirical procedures of remote sensing in inland and near-coastal transitional waters. *Int. J. Remote Sens.*, 32 (21), 6855-6899.
- McDonald, T. A. & Komulainen, H.** (2005). Carcinogenicity of the chlorination disinfection by-product MX. *J. Environ. Sci. Heal. C*, 23, 163-214.
- Megard, R.O., Settles, J.C., Boyer, H.A. & Combs W.S.** (1980). Light, Secchi disk and trophic states. *Limnol. Oceanogr.*, 25 (2), 373-377.
- Meyns, S., Illi, R. & Ribí, B.** (1994). Comparison of chlorophyll-a analysis by HPLC and spectrophotometry: Where do the differences come from? *Arch. Hydrobiol.*, 132: 129 -139.
- Miracle, M. R., Soria, J. M., Vicente, E., & Romo, S.** (1987). Relaciones entre la luz, los pigmentos fotosintéticos y el fitoplancton en la Albufera de Valencia, laguna litoral hipertrófica. *Limnetica*, 3, 25-34.
- Montes-Hugo M.A., Álvarez-Borrego S. & Giles-Guzmán A.D.** (2003). Horizontal sighting and Secchi depth as estimators of underwater PAR attenuation in a coastal lagoon. *Estuaries*, 26, 1302-1309.

- Moñino-Ferrando, A., Cruz-Pizarro, L., & Moreno-Ostos, E.** (2006). Phytoplankton patchiness in two shallow waterbodies. *Limnetica*, 25 (3), 809-820.
- Moss B.** (1980) *Ecology of fresh waters*. Blackwell Sci. Oxford, 332 pp
- Moreno, S. G., Vela, H. P. & Alvarez, M. O. S.** (2008). La fluorescencia de la clorofila a como herramienta en la investigación de efectos tóxicos en el aparato fotosintético de plantas y algas. *Rev. Educ. Bioquím.*, 27 (4), 119-129.
- Mostofa, K.M., Yoshioka, T., Konohira, E., & Tanoue, E.** (2007). Dynamics and characteristics of fluorescent dissolved organic matter in the groundwater, river and lake water. *Water air soil poll.*, 184 (1-4), 157-176.
- Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Waite, T. D. & Ruiz, G. M.** (2007). Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.*, 108 (1), 40-58.
- Navarro, E., García-Berthou, E. & Armengol, J.,** (2010). La calidad ecológica de los embalses. *Investigación y Ciencia*, 401: 80-87.
- Nelson, N.B., Siegel, D.A. & Michaels, A.F.,** (1998). Seasonal dynamics of colored dissolved organic matter in the Sargasso Sea. *Deep-Sea Res.*, I 45, 931–957.
- Nôges, P., Van De Bund, W., Cardoso, A. C., Solimini, A. G. & Heiskanen, A. S.** (2009). Assessment of the ecological status of European surface waters: a work in progress. *Hydrobiologia*, 633 (1), 197-211.
- OCDE** (1982). *Eutrophication of waters. Monitoring, assessment and control*. OCDE, Paris, 154 pp.
- Orden, A.R.M.** (2008). 2656/2008, de 10 de septiembre, por la que se aprueba la Instrucción de Planificación Hidrológica. *Boletín Oficial del Estado*, 229, 38472-38582.
- Ordoñez, S. J.** (2010). *Limnología del Embalse de Sau: relaciones del zooplancton, la clorofila y los sólidos en suspensión con el clima lumínico del agua*. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. 253 pp.
- Östlund, C., Flink, P., Strömbeck, N., Pierson, D., & Lindell, T.** (2001). Mapping of the water quality of Lake Erken, Sweden, from imaging spectrometry and Landsat Thematic Mapper. *Sci. Total Environ.*, 268 (1), 139-154.

- Owen, T.** (1985). *Handbook of Common Methods in Limnology*. Kendallunt. USA. 199 pp.
- Ozesmi, S. L., & Bauer, M. E.** (2002). Satellite remote sensing of wetlands. *Wetl. Ecol. Manag.*, 10 (5), 381-402.
- Palau, A., Cia I., Fargas D., Bardina M. & Massuti S.** (2004). *Resultados preliminares sobre ecología básica y distribución del mejillón cebrá en el embalse de Riba-roja (Río Ebro)*. Endesa. Madrid. 43 pp.
- Padial, A.A. & Thomaz, S.M.** (2008). Prediction of the light attenuation coefficient through the Secchi disk depth: empirical modeling in two large Neotropical ecosystems. *Limnology*, 9 (2), 143-151.
- Peña, R., & Serrano, M.L.** (1998). Evolución del estado trófico de los embalses de Entrepeñas, Buendía y Bolarque por teledetección. En *Ordenación del territorio y medio marino: V Reunión científica de la asociación española de teledetección* (pp. 141-152). Las Palmas de Gran Canaria 10, 11 y 12 de noviembre de 1993.
- Peuravuori, J., & Pihlaja, K.** (1999). Some approaches for modelling of dissolved aquatic organic matter. In J. Keskitalo & P. Eloranta (Eds.), *Limnology of humic waters* (pp. 11–39). Leiden: Backhuy.
- Picazo, A., Rochera, C., Vicente, E., Miracle, M.R. & Camacho, A.** (2013) Spectrophotometric methods for the determination of photosynthetic pigments in stratified lakes: a critical analysis based on comparisons with HPLC determinations in a model lake. *Limnetica*, 32, 139-158.
- Poole, H.H. & Atkins, W.R.** (1929). Photo-electric measurements of submarine illumination throughout the year. *J. Mar. Biol. Assoc.*, 16, 297-324
- Prats, J., Morales-Baquero, R., Dolz, J., & Armengol, J.** (2014). Aportaciones de la limnología a la gestión de embalses. *Ingeniería del agua*, 18, 80-94.
- Preisendorfer, R.W.** (1986). Secchi disc science. Visual optics of natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 31, 909-926.
- Proctor, C. W., and C. S. Roesler.** (2010). New insights on obtaining phytoplankton concentration and composition from in situ multispectral Chlorophyll fluorescence. *Limnol. Oceanogr.*, 8, 695–708.
- Reynolds, C.S.,** (2006). *Ecology of Phytoplankton (Ecology, Biodiversity and Conservation)*. Cambridge University Press, Cambridge, UK. 535 pp.

- Rochelle-Newall, E.J., Winter, C., Barron, C., Borges, A.V., Duarte, C.M., Elliott, M., et al.** (2007). Artificial neural network analysis of factors controlling ecosystem metabolism in coastal systems. *Ecological Applications*, 17 (5), S185–S196.
- Rochelle-Newall, E.J., Hulot, F.D., Janeau, J.L. & Merroune, A.** (2014). CDOM fluorescence as a proxy of DOC concentration in natural waters: a comparison of four contrasting tropical systems. *Environ. Monit. Assess.*, 186 (1), 589-596.
- Rochelle-Newall, E.J. & Fisher, T.R.** (2002). Chromophoric dissolved organic matter and dissolved organic carbon in Chesapeake Bay. *Mar. Chem.*, 77, 23–41.
- Romero, C., Mariatzi, A.A. & Arenas, P.** (1988). Condiciones de luz subacuática como factores determinantes de la eficiencia fotosintética fitoplanctónica. Embalse de Río Tercero (Córdoba, Argentina). *Oecol. Aquat.*, 9, 1-8.
- Rosenstock, B., & Simon, M.** (2001). Sources and sinks of dissolved free amino acids and protein in a large and deep mesotrophic lake. *Limnol. Oceanogr.*, 50, 90–101.
- Röttgers, R., & Koch, B. P.** (2012). Spectroscopic detection of a ubiquitous dissolved pigment degradation product in subsurface waters of the global ocean. *Biogeosciences*, 9, 2585–2596.
- Rull, V., Vegas, T. & Navarro, J.** (1984). Extinción de la luz en los embalses españoles. Relación con la concentración de clorofila y las partículas en suspensión. *Oecol. Aquat.*, 7, 25-36.
- Ruffink, K.** (1998). The persistence of anthropogenic turbidity plumes in a shallow water estuary. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 47, 579-592
- Russel-Hunter, W.** (1970). *Aquatic productivity*. Macmillan, New York, New York, USA. 306 pp.
- Schalles, J.F., Schiebe F.R., Starks P.J., & Troeger W.W.** (1997). Estimation of algal and suspended sediment loads (singly and combined) using hyperspectral sensors and experiments. *Proceedings of the Fourth International Conf. on Remote Sensing of Marine and Coastal Environments*, 1, 247-258.
- Schalles, J. F.** (2006). Optical remote sensing techniques to estimate phytoplankton chlorophyll a concentrations in coastal. In *Remote sensing of aquatic coastal ecosystem processes* (pp. 27-79). Springer Netherlands.

- Serrano M.L., Camacho, A., Vicente, E. y Peña, R.** (1997). Estudio por teledetección de la evolución del estado trófico de tres embalses del ámbito de la Confederación Hidrográfica del Júcar en el periodo estival de los años 1994 y 1995. *Limnetica*, 13, 5-14.
- Shoaf, W.T. & Lium, B.W.** (1976). Improved extraction of chlorophyll a and b from algae using dimethyl sulphoxide. *Limnol. Oceanogr.*, 21, 926-928.
- Sigleo, A.C., Neale, P.J. & Spector, A.M.** (2000). Phytoplankton pigments at the Weddell-Scotia confluence during the 1993 austral spring. *J. Plankton Res.*, 22: 1989-2006.
- Sinsabaugh R. L., & Findlay, S. E. G., (Eds.)**. (2003). *Aquatic ecosystems: interactivity of dissolved organic matter*. Academic Press. San Diego, California, USA. 511 pp.
- SooHoo, J. B., Kiefer, D. A., Collins, D. J. & McDermid, I. S.** (1986). In vivo fluorescence excitation and absorption spectra of marine phytoplankton. *J. Plankton Res.*, 8, 197-214.
- Spence, D.H.** (1975). Light and plant response in fresh water. In G. C. Evans *et al.* (Ed.), *Light as an ecological factor* (pp. 93-133), v. 2. Symp. Brit. Ecol. Soc. Blackwell.
- Spitz, A. & Ittekkott, V.** (1986). Gelbstoff: uncharacterized fraction of dissolved organic carbon. The influence of yellow substance on remote sensing of seawater constituents from space. *Geestacht Research Center, Geestacht, Germany*, 2, 31.
- Stanley, E. H., Powers, S. M., Lottig, N. R., Buffam, I., & Crawford, J. T.** (2012). Contemporary changes in dissolved organic carbon (DOC) in human-dominated rivers: is there a role for DOC management? *Freshwater Biol.*, 57 (s1), 26-42.
- Steinberg, D. K., Nelson, N. B., Carlson, C. A., & Prusak, A. C.** (2004). Production of chromophoric dissolved organic matter (CDOM) in the open ocean by zooplankton and the colonial cyanobacterium *Trichodesmium* spp. *Mar. Ecol.-Prog. Ser.*, 267, 45-56.
- Sudheer, K.P., Chaubey, I. & Garg, V.,** (2006). Lake water quality assessment from Landsat thematic mapper data using neural network: an approach to optimal band combination selection. *J. Am. Water Res. Assoc.*, 42(6), 1683-1695.

- Sugiyama, Y., Anegawa, A., Inokuchi, H., & Kumagai, T.** (2005). Distribution of dissolved organic carbon and dissolved fulvic acid in mesotrophic Lake Biwa, Japan. *Limnology*, 6, 161–168.
- Thomas, C., Cauwet, G., & Minster, J. F.** (1995). Dissolved organic carbon in the equatorial Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, 49 (2), 155-169.
- Thackeray, S.J., Nöges, P., Dunbar, M.J., Dudley, B.J., Skjelbred, B., Morabito, G., Carvalho, L., Phillips, G., Mischke, U., Catalán, J., de Hoyos, C., Laplace, C., Austoni, M., Padedda, B., Maileht, K., Pasztalenic, A., Järvinen, M., Solheim, A.L. & Clarke, R.T.** (2013). Quantifying uncertainties in biologically-based water quality assessment: a pan-European analysis of lake phytoplankton community metrics. *Ecol. Indic.*, 29, 34-47.
- Thurman, E.M.** (1985). Humic substances in groundwater. In: G.R. Alken, D.M. Mcknight, R.L. Wershaw, and P. Maccarthy (eds.) *Humic substances in Soil, Sediment and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization* (pp. 87–104). John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- Toja, J.** (1982). Control de la eutrofia de embalses por utilización selectiva de agua a distintas profundidades. *Rev. de Obras Publicas* Abril-Mayo, 223-231.
- Tranvik L.J.** (1990). Bacterioplankton growth on fractions of dissolved organic carbon of different molecular weights from humic and clear waters. *Appl Environ. Microbiol.*, 56, 1672–7.
- Tranvik, L.J., Downing, J.A., Cotner, J.B., Loiselle, S., Striegl, R.G., Ballatore, T.J., et al.** (2009). Lakes and impoundments as regulators of carbon cycling and climate. *Limnol. Oceanogr.*, 54, 2298–2314.
- Trees, C.C., Kennicut, M.C. & Brooks, J.M.** (1985). Errors associated with the standard fluorometric determination of chlorophylls and phaeopigments. *Mar. Chem.*, 17, 1-12.
- Tremblay, A., Varfalvy, L., Roehm, C. & Garneau M. (Eds.)** (2005). *Greenhouse gas emissions - fluxes and processes*. Springer.
- Tyler, J.E.** (1968). The Secchi Disc. *Limnol. Oceanogr.*, 13, 1-6
- Vähätalo, A. V., & Wetzel, R. G.** (2004). Photochemical and microbial decomposition of chromophoric dissolved organic matter during long (months–years) exposures. *Mar. Chem.*, 89 (1), 313-326.

- Valls, L., Castillo-Escrivà, A., Mesquita-Joanes, F., & Armengol, X.** (2016). Human-mediated dispersal of aquatic invertebrates with waterproof footwear. *Ambio*, 45(1), 99-109.
- Velapoldi, R. A. & Mielenz, K. D.** (1979). *National Bureau of Standards*. Washington, DC. 139 pp.
- Vicente, E., Hoyos, C., Sánchez, P., & Cambra, J.** (2005). *Metodología para el establecimiento del estado ecológico según la directiva marco del agua. Protocolos de muestreo y análisis para fitoplancton*. Ministerio de Medio Ambiente. Confederación Hidrográfica del Ebro. Zaragoza, España. 36 pp.
- Vodacek, A., Blough, N.V., DeGrandpre, M.D., Peltzer, E.T. & Nelson, R.K.** (1997). Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: terrestrial inputs and photooxidation. *Limnol. Oceanogr.*, 42, 674–686.
- Vörösmarty C.J., Sharma K.P., Fekete B.M., Copeland A.H., Holden J., Marble J. et al.** (1997). The storage and aging of continental runoff in large reservoir systems of the world. *Ambio*, 26, 210–219.
- Wang, P.F., Martin, J. & Morrison, G.** (1999). Water quality and eutrophication in Tampa Bay, Florida. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 49, 1-20.
- Watt, A.D., Bradshaw, R.H.W., Young, J., Alard, D., Bolger, T., Chamberlain, D., Fernández-González, F., Fuller, R., Gurrea, P., Henle, K., Johnson, R., Korsós, Z., Lavelle, P., Niemelä, J., Nowicki, P., Rebane, M., Scheidegger, C., Sousa, J.P., van Swaay, C. & Vanbergen, A.** (2007). Trends in biodiversity in Europe and the impact of land-use change. *Biodiversity under Threat*. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 135-160.
- Wettle, M., Brando, V.E. & Dekker, A.G.** (2004). A methodology for retrieval of environmental noise equivalent spectra applied to four Hyperion scenes of the same tropical coral reef. *Remote Sens. Environ.*, 93 (1), 188-197.
- Wetzel, R.G.** (1975). *Limnology*. W.B. Saunders. USA, 743 pp.
- Wetzel, R.G. & Likens, G.E.** (2000). *Composition and biomass of phytoplankton*. In *Limnological Analyses* (pp. 147-174). Springer New York.
- Wetzel, R.G.** (2001). *Limnology*. W.B. Saunders Company. Philadelphia. 1006 pp.
- Weyl, P.** (1970). *Oceanography. An Introduction to the Marine Environment*. John Wiley & Sons, Inc. USA, 535 pp.

- Wiegner, T.N. & Seitzinger, S.P.** (2004). Seasonal bioavailability of dissolved organic carbon and nitrogen from pristine and polluted freshwater wetlands. *Limnol. Oceanogr.* 49, 1703–1712.
- Williams, C.J., Yamashita, Y. & Wilson, H.F.** (2010). Unraveling the role of land use and microbial activity in shaping dissolved organic matter characteristics in stream ecosystems. *Limnol. Oceanogr.* 55, 1159–1171.
- Wilson, H.F. & Xenopoulos, M.A.** (2009). Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter. *Nat. Geosci.* 2, 37–41.
- Wolfram, G., Argillier, C., De Bortoli, J., Buzzi, F., Dalmiglio, A., Dokulil, M. T., Hoehn, E., Marchetto, A., Martinez, P.J, Morabito, G., Reichmann, M., Remec-Rekar, Š., Riedmüller, U., Rioury, C., Schaumburg, J., Schulz, L. & Urbani, G.** (2009). Reference conditions and WFD compliant class boundaries for phytoplankton biomass and chlorophyll-a in Alpine lakes. *Hydrobiologia*, 633 (1), 45-58.
- Yacobi, Y.Z., Gitelson, A. & Mayo, M.** (1995). Remote sensing of chlorophyll in Lake Kinneret using high spectral-resolution radiometer and Landsat TM: spectral features of reflectance and algorithm development. *J. Plankton Res.*, 17, 2155–2173.
- Yamashita, Y., Maie, N., Briceño, H. & Jaffe, R.** (2010). Optical characterization of dissolved organic matter in tropical rivers of the Guayana Shield, Venezuela. *J. Geophys. Res.–Biogeol.*, 115, G00F10.
- Zhang, Y., Pulliainen, J., Koponen, S. & Hallikainen, M.** (2002). Application of an empirical neural network to surface water quality estimation in the Gulf of Finland using combined optical data and microwave data. *Remote Sens. Environ.*, 81, 327–336.
- Zhu, W., Yu, Q., Tian, Y.Q., Becker, B.L., Zheng, T. & Carrick, H.J.** (2014). An assessment of remote sensing algorithms for coloured dissolved organic matter in complex freshwater environments. *Remote Sens. Environ.*, 140, 766-778.





# ANNEXOS

---

**Annex I:** *Valors de les sis variables i les tres relacions empíriques estudiades al capítol 3 per a cada embassament indicant també la seua tipologia.*

Mostra	Tipus	Z <sub>DS</sub> (m)	Clorofil·la <i>a</i> (µg/L)	SS (mg/L)	Terbolesa (UAF)	Z <sub>eu(PAR)</sub> (m)	k m <sup>-1</sup>	k x Z <sub>DS</sub>	Z <sub>eu(PAR)</sub> :Z <sub>DS</sub>	I <sub>DS</sub> :I <sub>0</sub>
ALB 2012	7	4,50	3,63	1,33	3,77	7,60	0,65	2,91	1,69	5,43
ALL 2010	7	2,00	1,78	4,69	3,61	10,70	0,53	1,06	5,35	34,67
ARD 2010	11	0,60	1,06	22,03	15,86	8,00	1,95	1,17	13,33	31,13
BAR 2010	11	2,30	3,32	3,70	4,89	8,90	0,52	1,20	3,87	30,04
BAR 2011	11	4,00	2,85	2,59	4,19	10,80	0,38	1,52	2,70	21,84
BAR 2012	11	5,50	1,47	1,64	2,37	12,00	0,32	1,73	2,18	17,68
CAL 2010	11	5,80	1,30	1,32	1,70	17,80	0,27	1,56	3,07	20,95
CAL 2011	11	3,70	1,45	2,72	2,13	15,40	0,38	1,39	4,16	24,83
CAL 2012	11	3,90	1,40	3,58	2,22	12,00	0,31	1,20	3,08	30,10
CAM 2011	11	6,70	1,38	0,91	3,80	15,50	0,30	2,01	2,31	13,39
CAS 2010	12	4,22	4,96	1,90	2,19	11,90	0,44	1,86	2,82	15,72
CAS 2011	12	2,20	5,21	4,31	4,01	8,30	0,63	1,38	3,77	25,28
CAS 2012	12	4,90	1,40	2,74	1,61	12,80	0,37	1,80	2,61	16,51
CER 2011	9	1,45	10,75	8,37	5,86	3,60	1,55	2,25	2,48	9,78
CER 2012	9	1,00	3,27	13,10	9,78	3,90	0,76	0,76	3,90	46,91
CIU 2011	10	6,25	0,94	1,40	2,22	17,00	0,30	1,90	2,72	14,78
CIU 2012	10	8,75	1,13	1,01	1,76	16,20	0,28	2,47	1,85	8,42

Mostra	Tipus	Z <sub>DS</sub> (m)	Clorofil·la <i>a</i> (µg/L)	SS (mg/L)	Terbolesa (UAF)	Z <sub>eu(PAR)</sub> (m)	k m <sup>-1</sup>	k x Z <sub>DS</sub>	Z <sub>eu(PAR)</sub> :Z <sub>DS</sub>	I <sub>DS</sub> :I <sub>0</sub>
COR 2011	11	1,50	2,55	10,38	4,92	4,40	0,95	1,37	3,03	24,17
COR 2012	11	1,05	1,79	9,95	9,20	3,90	1,12	1,19	3,71	30,32
CUE 2010	10	4,20	3,50	2,49	2,00	12,30	0,46	1,91	2,93	14,80
CUE 2011	10	3,15	4,56	5,10	2,95	8,55	0,48	1,51	2,71	21,61
CUE 2012	10	1,25	7,18	7,69	6,83	4,50	1,43	1,78	3,60	16,84
EBR 2010	7	3,90	2,80	1,99	3,22	8,80	0,56	2,18	2,26	11,29
EBR 2011	7	1,65	7,34	4,36	5,65	5,90	0,90	1,49	3,58	21,53
EBR 2012	7	2,80	5,42	2,40	4,04	7,90	0,59	1,65	2,82	19,16
EUG 2011	7	4,50	2,01	1,29	5,86	11,30	0,38	1,73	2,51	17,75
FLI 2010	12	3,20	1,47	2,83	3,68	8,20	0,72	2,31	2,56	9,91
FLI 2011	12	5,60	1,76	1,45	2,83	8,30	0,49	2,79	1,48	6,17
FLI 2012	12	4,50	0,77	1,36	2,43	8,30	0,49	2,23	1,84	10,75
GAL 2010	10	3,20	2,23	3,28	2,43	9,50	0,57	1,81	2,97	16,39
GAL 2011	10	1,20	5,74	8,69	10,21	5,70	0,79	0,96	4,75	38,36
GAL 2012	10	1,45	2,90	7,50	4,16	2,80	0,96	1,44	1,87	23,69
GUI 2010	10	1,70	3,94	4,73	3,98	7,70	0,55	0,94	4,53	39,20
GUI 2011	10	1,20	8,67	5,69	6,53	5,50	0,89	1,07	4,58	34,40
GUI 2012	10	1,50	2,26	5,38	5,29	3,40	0,82	1,23	2,27	29,13
IRA 2012	7	5,60	1,27	1,18	1,70	13,00	0,36	2,02	2,32	13,20

Mostra	Tipus	Z <sub>DS</sub> (m)	Clorofil·la <i>a</i> (µg/L)	SS (mg/L)	Terbolesa (UAF)	Z <sub>eu(PAR)</sub> (m)	k m <sup>-1</sup>	k x Z <sub>DS</sub>	Z <sub>eu(PAR)</sub> :Z <sub>DS</sub>	I <sub>DS</sub> :I <sub>0</sub>
ITO 2011	7	3,10	0,50	1,98	12,76	11,50	0,47	1,46	3,71	23,30
LEC 2010	7	4,50	2,70	1,51	2,79	7,50	0,54	2,42	1,67	8,86
LEC 2011	7	3,35	5,77	3,07	3,89	6,40	0,72	2,41	1,91	8,66
LEC 2012	7	1,45	13,87	10,06	8,02	3,90	1,06	1,53	2,69	21,66
LOT 2011	10	3,10	1,48	3,36	9,05	9,40	0,53	1,66	3,03	19,10
LOT 2012	10	0,90	7,64	9,26	9,48	5,00	0,99	0,90	5,56	40,76
MAN 2010	7	4,60	3,43	1,79	2,25	12,60	0,42	1,92	2,74	14,61
MAR 2012	10	3,20	3,87	2,65	2,55	8,90	0,56	1,80	2,78	16,58
MEQ 2010	12	5,10	3,04	1,60	2,16	13,00	0,45	2,30	2,55	10,01
MEQ 2011	12	4,50	3,61	2,22	3,43	11,20	0,49	2,22	2,49	10,91
MEQ 2012	12	3,40	5,06	2,88	2,83	11,10	0,47	1,59	3,26	20,30
MEZ 2011	10	0,67	6,89	16,00	16,74	3,10	1,64	1,10	4,63	31,70
MOA 2012	7	2,05	2,15	4,26	4,95	7,00	0,68	1,39	3,41	24,82
MON 2011	7	3,15	1,11	2,45	6,20	7,80	0,46	1,46	2,48	22,66
MON 2012	7	0,60	2,96	14,05	13,06	3,30	1,47	0,88	5,50	41,38
MOV 2012	10	0,70	2,55	9,95	13,18	3,10	1,48	1,03	4,43	35,54
OLI 2010	9	4,95	6,34	1,50	1,70	11,40	0,45	2,25	2,30	10,31
OLI 2011	9	2,60	8,00	3,22	4,04	7,60	0,65	1,68	2,92	18,55
OLI 2012	9	3,00	8,55	3,01	2,92	8,90	0,55	1,65	2,97	19,29

Mostra	Tipus	Z <sub>DS</sub> (m)	Clorofil·la <i>a</i> (µg/L)	SS (mg/L)	Terbolesa (UAF)	Z <sub>eu(PAR)</sub> (m)	k m <sup>-1</sup>	k x Z <sub>DS</sub>	Z <sub>eu(PAR)</sub> :Z <sub>DS</sub>	I <sub>DS</sub> :I <sub>0</sub>
ORT 2010	7	6,95	3,52	1,53	2,16	11,00	0,37	2,54	1,58	7,77
PAJ 2010	1	3,80	2,36	1,64	2,16	11,00	0,51	1,95	2,89	14,23
PAJ 2011	1	5,80	1,49	0,77	2,49	9,20	0,51	2,98	1,59	5,07
PEN 2010	10	4,80	0,73	1,76	0,49	22,00	0,26	1,26	4,58	28,29
RIA 2010	11	2,70	4,79	2,70	3,25	8,70	0,63	1,69	3,22	18,47
RIA 2011	11	3,60	3,94	2,22	2,79	8,20	0,66	2,37	2,28	9,38
RIA 2012	11	2,30	8,27	2,65	6,23	8,70	0,52	1,18	3,78	30,60
RIB 2010	12	3,60	6,89	2,70	3,34	7,70	0,72	2,59	2,14	7,52
RIB 2011	12	3,70	7,25	1,68	3,10	8,00	0,67	2,47	2,16	8,46
RIB 2012	12	2,00	22,50	3,31	3,80	8,00	0,88	1,75	4,00	17,35
SAN 2010	11	3,82	1,62	1,45	1,64	17,10	0,39	1,48	4,48	22,96
SAN 2011	11	4,60	1,85	1,30	1,55	17,70	0,34	1,57	3,85	20,88
SOB 2010	9	3,00	3,64	1,85	3,89	7,60	0,67	2,00	2,53	13,53
SOB 2011	9	2,00	13,01	3,63	5,86	6,80	0,91	1,83	3,40	16,10
SOB 2012	9	2,40	6,03	2,93	3,74	7,00	0,73	1,75	2,92	17,38
SOT 2010	10	3,60	2,66	1,70	1,94	12,10	0,45	1,61	3,36	20,04
SOT 2011	10	1,25	3,89	6,15	4,34	6,40	0,96	1,20	5,12	28,86
STO 2010	11	6,00	1,09	1,42	1,03	13,70	0,28	1,67	2,28	18,82
TER 2010	9	0,75	2,19	8,69	8,69	3,00	1,57	1,18	4,00	28,44

Mostra	Tipus	Z <sub>DS</sub> (m)	Clorofil·la <i>a</i> (µg/L)	SS (mg/L)	Terbolesa (UAF)	Z <sub>eu(PAR)</sub> (m)	k m <sup>-1</sup>	k x Z <sub>DS</sub>	Z <sub>eu(PAR)</sub> :Z <sub>DS</sub>	I <sub>DS</sub> :I <sub>0</sub>
TER 2012	9	1,10	1,97	13,48	13,64	3,30	1,28	1,41	3,00	24,48
TOR 2010	10	4,60	2,37	2,55	2,19	12,70	0,34	1,57	2,76	20,75
TOR 2011	10	4,60	2,45	2,51	3,98	12,10	0,39	1,78	2,63	16,78
TRA 2010	11	2,46	7,10	3,73	2,86	10,70	0,53	1,29	4,35	26,88
ULL 2010	7	4,20	3,72	1,77	3,22	10,50	0,47	1,98	2,50	13,82
ULL 2012	7	5,50	3,45	2,12	6,38	12,00	0,39	2,16	2,18	11,49
URR 2010	7	3,80	2,98	1,45	2,61	9,80	0,33	1,25	2,58	28,62
URR 2012	7	4,95	2,70	1,40	4,16	10,16	0,48	2,38	2,05	9,22
UTX 2011	10	0,70	6,05	18,33	9,87	3,00	1,62	1,13	4,29	32,26
VAD 2010	7	4,40	3,68	2,86	1,09	12,20	0,37	1,63	2,77	19,67
VAL 2011	7	1,40	19,27	8,17	3,19	4,80	0,92	1,29	3,43	27,65
VAL 2012	7	0,90	10,97	7,14	6,01	3,70	1,55	1,40	4,11	24,71
YES 2010	9	3,60	1,00	1,52	1,43	17,50	0,36	1,30	4,86	27,22
<b>Mitjana</b>	-	<b>3,27</b>	<b>4,26</b>	<b>4,33</b>	<b>4,66</b>	<b>9,21</b>	<b>0,67</b>	<b>1,69</b>	<b>3,23</b>	<b>20,49</b>

*Annex II: Concentracions de clorofil·la a per a les mostres estudiades al capítol 4.*

<b>Mostra</b>	<b>Profunditat (m)</b>	<b>HPLC (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Espectrofotometria (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>WETStar (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>PhytoFlash (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
ALB	Intg. 8 m	3,11	3,63	3,15	3,63
ALB	10 m	2,24	2,22	2,14	2,74
ALB	19 m	0,86	0,95	1,71	1,77
BAR	Intg. 12 m	1,02	1,47	1,53	1,02
BAR	2 m	0,91	1,24	1,21	0,68
BAR	11 m	1,29	2,03	2,07	2,07
BAR	26 m	0,31	1,23	1,52	1,06
CAL	Intg. 9 m	1,05	1,40	1,11	1,42
CAL	2 m	0,35	0,83	0,84	0,87
CAL	10 m	0,65	1,45	1,67	2,60
CAL	16 m	0,70	1,17	1,23	1,31
CAS	Intg. 12 m	0,71	1,40	1,41	1,39
CAS	2 m	0,68	1,67	1,61	1,89
CAS	10 m	0,51	0,69	1,40	1,42
CAS	17 m	0,30	0,61	1,40	1,19
CIU	Intg. 16 m	0,85	1,13	1,11	1,79
CIU	11 m	1,43	1,42	1,44	2,53
CIU	21 m	0,78	0,76	1,11	1,15
CIU	34 m	0,33	1,02	1,14	1,45
CUE	Intg. 6 m	6,00	7,18	6,09	6,16
CUE	9 m	5,40	5,71	5,73	5,76
EBR	Intg. 8 m	3,82	5,42	4,59	3,54
EBR	4 m	5,81	8,05	6,30	5,90
EBR	11 m	0,94	1,81	2,41	1,89
EBR	16 m	0,25	1,28	2,16	2,42
GAL	Intg. 6 m	2,88	2,90	2,72	5,22
GAL	9 m	3,09	3,05	3,05	5,58



<b>Mostra</b>	<b>Profunditat (m)</b>	<b>HPLC (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Espectrofotometria (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>WETStar (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>PhytoFlash (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
GUI	Intg. 6 m	2,52	2,26	2,70	1,86
GUI	8 m	5,20	6,35	5,07	3,65
GUI	11 m	4,74	12,15	13,60	7,14
GUI	23 m	0,50	1,55	3,70	2,16
IRA	Intg. 13 m	0,72	1,27	1,38	1,18
IRA	9 m	1,30	1,87	2,22	1,88
IRA	14 m	0,67	1,08	1,53	1,33
IRA	25 m	0,14	0,39	1,52	1,6
LEC	Intg. 4 m	12,02	13,87	13,68	15,96
LEC	6 m	4,90	6,11	11,2	13,47
LOT	Intg. 6 m	7,48	7,64	7,48	7,34
LOT	7 m	4,25	4,07	4,08	3,67
MAR	Intg. 9 m	2,47	3,87	4,57	6,95
MAR	6 m	3,64	4,07	6,88	8,48
MAR	19 m	0,79	1,37	1,14	4,29
MEQ	Intg. 12 m	4,56	5,06	5,14	7,09
MEQ	3 m	5,44	5,95	4,78	5,79
MEQ	7 m	4,52	6,08	6,23	9,34
MEQ	30 m	0,21	0,42	2,43	2,46
MEQ	50 m	0,13	0,23	2,37	2,39
MOA	Intg. 6 m	1,60	2,15	2,84	2,76
MOA	8 m	1,79	2,69	2,61	2,59
MOA	19 m	0,38	0,91	2,50	2,21
MON	Intg. 3 m	1,90	2,96	4,06	3,98
MON	4 m	2,99	4,61	4,70	4,18
OLI	Intg. 10 m	7,34	8,55	8,65	8,47
OLI	5 m	7,85	9,10	9,29	8,51
OLI	17 m	3,10	3,87	3,90	3,07
OLI	45 m	0,28	1,64	3,55	2,38

<b>Mostra</b>	<b>Profunditat (m)</b>	<b>HPLC (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Espectrofotometria (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>WETStar (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>PhytoFlash (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
RIA	Intg. 9 m	8,22	8,27	7,41	6,33
RIA	5 m	12,37	12,50	12,18	11,44
RIA	10 m	2,28	4,16	4,98	3,51
RIA	50 m	0,17	1,66	3,45	2,10
RIB	Intg. 8 m	18,64	22,50	21,85	17,84
RIB	2 m	23,12	26,62	22,55	23,25
RIB	13 m	7,52	9,53	10,61	8,31
RIB	28 m	3,87	8,99	7,33	4,15
SOB	Intg. 8 m	5,35	6,03	5,37	5,06
SOB	2 m	6,86	7,82	7,20	9,85
SOB	9 m	0,70	1,45	3,00	2,09
SOB	12 m	0,72	1,53	2,94	2,18
SOB	25 m	0,13	0,83	3,7	3,94
TER	Intg. 6 m	1,48	1,97	1,62	1,98
TER	4 m	1,21	1,87	1,67	1,65
TER	8 m	1,23	2,29	2,19	2,06
TRA	Intg. 6m	24,71	33,28	35,08	37,65
TRA	10 m	17,73	26,12	17,55	17,09
TRA	16 m	7,23	12,23	12,24	8,50
ULL	Intg. 12 m	2,46	3,45	3,30	2,69
ULL	5 m	2,95	3,63	3,19	2,98
ULL	15 m	3,15	4,19	4,48	3,39
ULL	22 m	0,15	0,78	1,68	1,93
URR	Intg. 11 m	1,65	2,70	2,05	2,34
URR	4 m	1,51	2,77	1,95	2,40
URR	12 m	1,37	2,40	2,40	2,20
URR	17 m	0,27	1,15	1,70	2,26

Mostra	Profunditat (m)	HPLC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Espectrofotometria ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	WETStar ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	PhytoFlash ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
VAL	Intg. 5 m	7,70	10,97	9,12	13,22
VAL	3 m	8,85	12,73	11,79	16,07
VAL	8 m	1,28	3,13	4,63	3,87
VAL	30 m	0,58	1,66	4,50	4,33
<b>Mitjana</b>		<b>3,62</b>	<b>4,86</b>	<b>5,05</b>	<b>5,07</b>
<b>Desviació estàndard</b>		<b>4,78</b>	<b>5,99</b>	<b>5,46</b>	<b>5,63</b>
<b>Màxim</b>		<b>24,71</b>	<b>33,28</b>	<b>35,08</b>	<b>37,65</b>
<b>Mínim</b>		<b>0,13</b>	<b>0,23</b>	<b>0,84</b>	<b>0,68</b>

Nota: Intg. significa mostra Integrada.

*Annex III: Concentracions de CDOM i DOC per a les mostres estudiades al capítol 5.*

Mostra	Profunditat (m)	Data	DOC ( $\text{mg L}^{-1}$ C)	CDOM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ SQ)	
				Camp	Laboratori
LEC	Intg. 6 m	30-mai-11	2,54	136,51	126,35
LEC	1	30-mai-11	2,72	103,33	105,72
LEC	4	30-mai-11	2,50	149,90	145,01
LEC	6	30-mai-11	2,61	170,28	155,69
GAL	Intg. 6 m	1-jun-11	2,73	107,11	105,61
GAL	6	1-jun-11	2,81	131,85	98,44
GAL	7	1-jun-11	2,36	115,56	114,24
GAL	15	1-jun-11	2,61	119,05	113,29
TOR	Intg. 12 m	6-jun-11	1,99	97,51	98,08
TOR	4	6-jun-11	2,09	79,48	78,09
TOR	8	6-jun-11	2,10	125,45	125,73
TOR	18	6-jun-11	1,93	127,49	123,16
GUI	Intg. 6 m	8-jun-11	3,59	115,85	113,82
GUI	4	8-jun-11	3,43	113,23	118,71
GUI	9	8-jun-11	3,62	189,20	176,93
GUI	33	8-jun-11	2,91	107,11	99,54

Mostra	Profunditat (m)	Data	DOC	CDOM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ SQ)	
			( $\text{mg L}^{-1}$ C)	Camp	Laboratori
PAJ	Intg. 10 m	14-jun-11	2,16	106,24	97,89
PAJ	6	14-jun-11	2,16	111,48	97,07
PAJ	12	14-jun-11	2,46	143,21	121,41
PAJ	48	14-jun-11	2,02	130,40	116,00
MON	Intg. 6 m	15-jun-11	3,37	80,55	80,33
MON	2	15-jun-11	3,32	78,04	77,38
MON	7	15-jun-11	3,29	91,40	88,69
BAR	Intg. 10 m	20-jun-11	1,10	59,56	61,80
BAR	7	20-jun-11	1,02	70,54	70,29
BAR	12	20-jun-11	0,86	76,88	75,90
BAR	28	20-jun-11	0,88	80,24	82,22
ITO	Intg. 12 m	21-jun-11	1,78	75,89	77,52
ITO	9	21-jun-11	1,74	79,05	75,81
ITO	20	21-jun-11	1,68	102,46	83,02
ITO	50	21-jun-11	1,50	110,32	103,72
CIU	Intg. 14 m	29-jun-11	2,93	96,64	90,56
CIU	2	29-jun-11	2,85	70,54	67,85
CIU	17	29-jun-11	2,62	107,99	98,52
CIU	32	29-jun-11	2,40	96,64	92,13
LOT	Intg. 9 m	5-jul-11	2,80	82,96	83,34
LOT	2	5-jul-11	2,75	81,59	83,71
LOT	10	5-jul-11	2,75	83,54	88,46
LOT	14	5-jul-11	2,76	87,32	99,43
VAL	Intg. 6 m	5-jul-11	3,59	89,65	89,25
VAL	4	5-jul-11	3,47	94,89	93,62
VAL	17	5-jul-11	2,48	111,77	110,94
VAL	36	5-jul-11	2,62	117,59	111,76
MEZ	Intg. 6 m	6-jul-11	1,98	106,24	113,81
MEZ	3	6-jul-11	2,01	103,04	109,01
MEZ	7	6-jul-11	1,96	111,77	116,42
CUE	Intg. 9 m	11-jul-11	1,83	85,57	84,88
CUE	2	11-jul-11	2,01	79,27	78,07
CUE	8	11-jul-11	1,81	94,89	95,04
CUE	19	11-jul-11	1,65	104,20	100,18

Mostra	Profunditat (m)	Data	DOC (mg L <sup>-1</sup> C)	CDOM (µg L <sup>-1</sup> SQ)	
				Camp	Laboratori
CAM	Intg. 15 m	12-jul-11	0,90	65,23	58,72
CAM	15	12-jul-11	0,88	74,43	66,01
CAM	25	12-jul-11	0,75	76,56	71,28
CAM	50	12-jul-11	0,78	74,43	67,88
EUG	Intg. 12 m	18-jul-11	1,33	81,16	77,46
EUG	3	18-jul-11	1,11	63,43	58,00
EUG	11	18-jul-11	1,27	103,33	94,61
EUG	28	18-jul-11	1,14	104,20	96,89
URR	Intg. 9 m	19-jul-11	3,17	106,94	104,94
URR	5	19-jul-11	3,26	106,35	106,61
URR	10	19-jul-11	3,21	142,84	112,15
URR	17	19-jul-11	3,04	164,35	152,14
EBR	Intg. 6 m	20-jul-11	3,03	114,97	106,01
EBR	4	20-jul-11	3,04	114,10	105,36
EBR	10	20-jul-11	2,98	117,59	107,78
EBR	17	20-jul-11	3,10	135,93	133,42
SAN	Intg. 10 m	26-ago-11	1,00	59,56	59,50
SAN	15	26-ago-11	0,94	71,93	66,56
SAN	30	26-ago-11	0,93	75,54	71,36
SAN	48	26-ago-11	1,06	80,55	76,81
SOT	Intg. 6 m	26-ago-11	1,47	60,23	61,26
SOT	9	26-ago-11	1,32	70,54	65,00
SOT	13	26-ago-11	1,31	74,04	75,62
OLI	Intg. 8 m	27-ago-11	1,89	81,56	83,74
OLI	6	27-ago-11	1,85	83,25	85,92
OLI	25	27-ago-11	1,47	117,59	114,63
OLI	44	27-ago-11	1,95	142,33	144,36
SOB	Intg. 6 m	2-set-11	2,80	111,77	118,16
SOB	2	2-set-11	2,77	111,48	113,21
SOB	12	2-set-11	2,80	123,70	129,83
SOB	26	2-set-11	2,00	164,16	166,16

Mostra	Profunditat (m)	Data	DOC	CDOM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ SQ)	
			( $\text{mg L}^{-1}$ C)	Camp	Laboratori
CAL	Intg. 9 m	5-set-11	1,34	49,08	41,22
CAL	9	5-set-11	1,59	49,85	42,73
CAL	16	5-set-11	1,57	78,55	73,07
CAL	27	5-set-11	1,27	91,36	87,61
RIA	Intg. 9 m	9-set-11	2,23	80,95	82,67
RIA	10	9-set-11	2,16	81,06	83,63
RIA	38	9-set-11	1,67	123,12	120,43
RIA	48	9-set-11	1,50	135,93	130,38
RIB	Intg. 9 m	9-set-11	2,99	156,30	165,46
RIB	3	9-set-11	3,04	147,57	162,76
RIB	14	9-set-11	2,92	169,11	184,19
RIB	28	9-set-11	2,78	160,67	174,03
CAS	Intg. 8 m	10-set-11	4,08	85,87	92,12
CAS	6	10-set-11	3,69	87,32	95,70
CAS	9	10-set-11	3,58	87,90	95,29
CAS	18	10-set-11	3,06	116,14	123,07
MEQ	Intg. 11 m	10-set-11	2,66	91,69	94,74
MEQ	4	10-set-11	2,68	89,94	91,72
MEQ	10	10-set-11	2,61	98,96	97,55
MEQ	47	10-set-11	3,97	206,08	189,99
RIB	Intg. 8 m	19-jun-12	2,62	115,67	117,70
RIB	2 m	19-jun-12	2,52	115,53	114,28
RIB	13 m	19-jun-12	2,46	119,57	118,49
RIB	28 m	19-jun-12	2,58	133,48	142,16
CAS	Intg. 12 m	20-jun-12	3,30	90,29	88,77
CAS	2 m	20-jun-12	3,32	83,10	82,87
CAS	10 m	20-jun-12	3,18	98,82	96,31
CAS	17 m	20-jun-12	3,01	105,95	104,62
CAL	Intg. 9 m	11-jul-12	1,57	55,76	54,28
CAL	2 m	11-jul-12	1,74	45,36	48,49
CAL	10 m	11-jul-12	1,55	78,15	78,27
CAL	16 m	11-jul-12	1,48	80,45	81,94

Mostra	Profunditat (m)	Data	DOC (mg L <sup>-1</sup> C)	CDOM (µg L <sup>-1</sup> SQ)	
				Camp	Laboratori
RIA	Intg. 9 m	12-jul-12	2,54	89,91	90,57
RIA	10 m	12-jul-12	1,98	115,61	110,99
RIA	50 m	12-jul-12	1,23	135,17	135,26
BAR	Intg. 12 m	13-jul-12	1,13	45,96	48,97
BAR	2 m	13-jul-12	1,22	34,10	35,31
BAR	11 m	13-jul-12	1,36	60,96	59,67
BAR	26 m	13-jul-12	0,90	67,32	67,14
OLI	Intg. 10 m	17-jul-12	1,87	86,24	84,55
OLI	5 m	17-jul-12	1,94	81,59	81,77
OLI	17 m	17-jul-12	1,70	116,20	109,98
OLI	45 m	17-jul-12	2,03	144,66	130,51
TER	Intg. 6 m	17-jul-12	1,17	74,47	72,40
TER	4 m	17-jul-12	1,04	76,09	75,44
TER	8 m	17-jul-12	1,20	80,73	81,48
MEQ	Intg. 12 m	18-jul-12	3,46	96,66	98,02
MEQ	3 m	18-jul-12	3,45	95,38	94,18
MEQ	7 m	18-jul-12	3,38	96,37	98,95
MEQ	30 m	18-jul-12	2,98	163,61	153,52
MEQ	50 m	18-jul-12	2,98	165,47	156,68
ULL	Intg. 12 m	24-jul-12	3,67	96,58	94,20
ULL	5 m	24-jul-12	3,63	92,30	92,98
ULL	15 m	24-jul-12	3,41	140,35	125,50
ULL	22 m	24-jul-12	3,92	143,93	136,98
URR	Intg. 11 m	24-jul-12	3,48	109,53	107,95
URR	4 m	24-jul-12	3,50	102,25	107,48
URR	12 m	24-jul-12	3,36	138,72	140,14
URR	17 m	24-jul-12	3,34	153,96	152,47
SOB	Intg. 8 m	25-jul-12	3,29	115,23	109,90
SOB	2 m	25-jul-12	3,44	114,80	112,05
SOB	9 m	25-jul-12	3,03	123,41	116,27
SOB	12 m	25-jul-12	2,99	126,18	120,82
SOB	25 m	25-jul-12	3,33	234,31	220,51
ALB	Intg. 8 m	31-jul-12	3,49	104,55	106,83
ALB	19 m	31-jul-12	3,38	147,28	150,99

Mostra	Profunditat (m)	Data	DOC	CDOM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ SQ)	
			( $\text{mg L}^{-1}$ C)	Camp	Laboratori
IRA	Intg. 13 m	31-jul-12	1,32	79,88	80,41
IRA	9 m	31-jul-12	1,43	86,33	88,63
IRA	14 m	31-jul-12	1,29	92,76	92,99
IRA	25 m	31-jul-12	1,91	148,01	117,82
EBR	Intg. 8 m	1-ago-12	3,51	109,30	106,13
EBR	4 m	1-ago-12	3,40	108,28	107,35
EBR	11 m	1-ago-12	3,33	128,33	123,82
EBR	16 m	1-ago-12	3,46	139,45	135,30
LEC	Intg. 4 m	6-ago-12	4,44	112,32	112,52
LEC	6 m	6-ago-12	3,20	176,77	166,63
MON	Intg. 3 m	6-ago-12	4,85	81,58	88,88
MON	4 m	6-ago-12	4,82	85,52	87,71
MOA	Intg. 6 m	7-ago-12	2,49	73,19	76,77
MOA	8 m	7-ago-12	2,31	85,40	87,71
MOA	19 m	7-ago-12	2,42	133,78	140,06
VAL	Intg. 5 m	7-ago-12	3,53	106,24	106,34
VAL	8 m	7-ago-12	3,24	116,02	117,44
VAL	3 m	7-ago-12	3,67	103,97	102,75
VAL	30 m	7-ago-12	2,72	120,85	117,77
MAR	Intg. 9 m	28-ago-12	3,51	90,70	92,60
MAR	6 m	28-ago-12	3,42	90,46	90,14
MAR	10 m	28-ago-12	3,20	183,26	122,38
MAR	19 m	28-ago-12	3,97	236,44	228,67
GUI	Intg. 6 m	28-ago-12	4,32	74,20	73,51
GUI	8 m	28-ago-12	3,97	108,05	103,06
GUI	11 m	28-ago-12	3,53	113,43	108,96
GUI	23 m	28-ago-12	3,52	109,21	107,47
CIU	Intg. 16 m	29-ago-12	2,89	81,24	80,99
CIU	11 m	29-ago-12	2,80	92,74	83,47
CIU	21 m	29-ago-12	2,94	120,07	115,29
CIU	34 m	29-ago-12	2,84	112,06	104,06
GAL	Intg. 6 m	3-set-12	3,11	75,82	75,74
GAL	9 m	3-set-12	3,04	77,88	76,41



Mostra	Profunditat (m)	Data	DOC (mg L <sup>-1</sup> C)	CDOM (µg L <sup>-1</sup> SQ)	
				Camp	Laboratori
CUE	Intg. 6 m	4-set-12	2,66	106,71	103,19
CUE	9 m	4-set-12	2,67	107,32	107,59
LOT	Intg. 6 m	8-set-12	3,79	98,21	93,95
LOT	7 m	8-set-12	3,72	101,90	99,45
TRA	Intg. 6m	8-set-12	2,16	69,11	69,22
TRA	10 m	8-set-12	1,95	77,85	72,31
TRA	16 m	8-set-12	1,97	79,88	77,48
MOV	Intg. 6 m	10-jun-13	4,62	-	135,27
MEZ	Intg. 7 m	11-jun-13	4,36	-	149,97
LEC	Intg. 6 m	17-jun-13	5,86	156,33	139,29
LEC	9 m	17-jun-13	3,95	185,37	155,31
GAL	Intg. 10 m	19-jun-13	4,24	88,89	83,77
GAL	2 m	19-jun-13	3,19	75,53	67,01
GAL	6 m	19-jun-13	3,10	97,65	92,94
GAL	13 m	19-jun-13	4,35	112,39	103,15
PEN	Intg. 10 m	20-jun-13	4,24	103,13	94,57
PEN	2 m	20-jun-13	3,60	87,26	82,56
PEN	11 m	20-jun-13	3,56	152,75	119,32
PEN	24 m	20-jun-13	3,58	167,97	140,29
GUI	Intg. 7 m	25-jun-13	4,24	133,81	105,75
GUI	8 m	25-jun-13	3,95	159,27	126,82
GUI	18 m	25-jun-13	3,82	188,03	149,77
GUI	34 m	25-jun-13	3,50	163,04	109,42
TOR	Intg. 10 m	26-jun-13	3,35	133,51	124,24
TOR	4 m	26-jun-13	3,41	112,15	108,14
TOR	10 m	26-jun-13	3,14	146,95	131,03
TOR	23 m	26-jun-13	3,02	164,83	149,82
CUE	Intg. 8 m	27-jun-13	2,42	108,07	98,37
CUE	1 m	27-jun-13	2,69	98,37	89,97
CUE	5 m	27-jun-13	2,60	110,21	106,31
CUE	20 m	27-jun-13	2,48	151,06	137,56

Mostra	Profunditat (m)	Data	DOC	CDOM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ SQ)	
			( $\text{mg L}^{-1}$ C)	Camp	Laboratori
SOB	Intg. 6 m	2-jul-13	2,85	148,97	125,96
SOB	2 m	2-jul-13	2,91	147,67	128,79
SOB	17 m	2-jul-13	3,62	226,22	195,71
SOB	26 m	2-jul-13	3,49	192,62	160,11
URR	Intg. 8 m	2-jul-13	4,24	135,52	125,89
URR	9 m	2-jul-13	3,57	185,62	160,70
URR	15 m	2-jul-13	3,18	169,18	149,23
ULL	Intg. 11 m	3-jul-13	3,36	136,92	119,82
ULL	10 m	3-jul-13	3,40	165,07	136,64
ULL	23 m	3-jul-13	3,08	165,07	143,30
PEÑ	Intg. 6 m	9-jul-13	1,08	76,52	65,77
PEÑ	3 m	9-jul-13	0,94	75,53	67,85
PEÑ	10 m	9-jul-13	1,12	84,36	79,91
SOT	Intg. 13 m	9-jul-13	1,82	78,91	73,26
SOT	3 m	9-jul-13	1,95	70,70	62,73
SOT	9 m	9-jul-13	1,74	81,22	78,46
SOT	20 m	9-jul-13	1,80	93,06	89,44
EBR	Intg. 10 m	15-jul-13	3,32	119,08	115,00
EBR	2 m	15-jul-13	3,18	141,72	99,40
EBR	5 m	15-jul-13	3,17	109,49	108,81
EBR	20 m	15-jul-13	3,04	161,93	152,67
ORT	Intg. 14 m	16-jul-13	2,21	105,75	87,73
ORT	7 m	16-jul-13	2,10	108,52	101,72
ORT	23 m	16-jul-13	2,19	137,52	111,50
ORT	37 m	16-jul-13	2,25	139,94	97,56
TRA	Intg. 12 m	17-jul-13	1,84	68,49	64,24
TRA	2 m	17-jul-13	1,74	41,25	38,45
TRA	10 m	17-jul-13	1,94	81,35	80,21
TRA	16 m	17-jul-13	1,78	93,06	89,86
TRA	29 m	17-jul-13	1,65	90,16	84,50

Mostra	Profunditat (m)	Data	DOC	CDOM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ SQ)	
			( $\text{mg L}^{-1}$ C)	Camp	Laboratori
ALL	Intg. 12 m	23-jul-13	1,96	92,27	88,33
ALL	2 m	23-jul-13	2,26	66,39	64,68
ALL	10 m	23-jul-13	1,72	118,19	106,34
ALL	30 m	23-jul-13	1,63	117,95	106,65
ITO	Intg. 15 m	23-jul-13	1,66	77,06	75,00
ITO	7 m	23-jul-13	1,76	77,89	65,20
ITO	14 m	23-jul-13	1,57	86,53	76,97
ITO	50 m	23-jul-13	1,35	108,28	92,03
EUG	Intg. 12 m	24-jul-13	1,19	80,49	78,43
EUG	9 m	24-jul-13	1,19	74,92	48,41
EUG	31 m	24-jul-13	1,57	79,83	86,82
CAN	Intg. 15 m	5-ago-13	1,52	75,47	68,11
CAN	6 m	5-ago-13	1,74	72,94	54,63
CAN	25 m	5-ago-13	1,09	81,49	80,30
CAN	50 m	5-ago-13	1,20	93,06	85,97
ESC	Intg. 17 m	6-ago-13	1,13	69,61	61,71
ESC	2 m	6-ago-13	1,28	37,36	33,55
ESC	14 m	6-ago-13	1,00	78,55	71,21
ESC	50 m	6-ago-13	0,88	81,22	69,21
MAR	Intg. 9 m	7-ago-13	3,38	107,78	99,47
MAR	4 m	7-ago-13	3,35	93,78	87,52
MAR	8 m	7-ago-13	3,11	148,64	123,29
MAR	23 m	7-ago-13	3,53	234,43	194,83
STO	Intg. 16 m	21-ago-13	2,10	69,86	66,86
STO	10 m	21-ago-13	2,18	68,20	66,89
STO	29 m	21-ago-13	2,10	101,27	103,67
RIA	Intg. 9 m	22-ago-13	2,54	103,97	99,60
RIA	2 m	22-ago-13	2,62	79,67	78,88
RIA	7 m	22-ago-13	2,41	147,43	110,71
RIA	50 m	22-ago-13	1,91	128,82	120,27

Mostra	Profunditat (m)	Data	DOC (mg L <sup>-1</sup> C)	CDOM (µg L <sup>-1</sup> SQ)	
				Camp	Laboratori
MEQ	Intg. 10 m	23-ago-13	2,91	112,21	112,59
MEQ	2 m	23-ago-13	3,29	104,90	105,53
MEQ	14 m	23-ago-13	2,97	138,49	116,38
MEQ	37 m	23-ago-13	2,41	155,65	154,36
MEQ	50 m	23-ago-13	2,81	172,32	166,43
LAN	Intg. 12 m	27-ago-13	0,97	49,24	30,40
LAN	8 m	27-ago-13	0,92	53,77	31,18
LAN	41 m	27-ago-13	1,07	81,49	71,83
BUB	Intg. 15 m	28-ago-13	1,03	53,36	40,14
BUB	9 m	28-ago-13	0,92	59,72	45,46
BUB	42 m	28-ago-13	0,75	63,97	50,93
LOT	Intg. 6 m	28-ago-13	2,72	89,94	82,46
LOT	13 m	28-ago-13	3,28	91,12	85,08
SAB	Intg. 6 m	28-ago-13	1,15		13,10
VAL	Intg. 6 m	9-set-13	2,83	86,97	83,17
VAL	7 m	9-set-13	2,76	89,91	85,01
VAL	10 m	9-set-13	2,45	106,35	93,01
VAL	42 m	9-set-13	1,99	124,23	107,30
GRA	Intg. 17 m	16-set-13	1,37	51,97	42,12
GRA	2 m	16-set-13	1,31	38,94	33,29
GRA	13 m	16-set-13	1,05	65,44	50,73
GRA	50 m	16-set-13	1,50	90,88	86,15
MED	Intg. 11 m	17-set-13	1,23	48,16	40,89
MED	2 m	17-set-13	1,16	47,10	38,37
MED	7 m	17-set-13	1,13	47,80	39,35
MED	42 m	17-set-13	1,43	81,53	81,73
MAN	Intg. 12 m	18-set-13	1,33	62,75	54,88
MAN	2 m	18-set-13	1,31	61,90	54,79
MAN	6 m	18-set-13	1,34	63,46	51,92
MAN	35 m	18-set-13	1,23	112,39	75,84

Mostra	Profunditat (m)	Data	DOC	CDOM ( $\mu\text{g L}^{-1}$ SQ)	
			( $\text{mg L}^{-1}$ C)	Camp	Laboratori
BAS	Intg. 20 m	24-set-13	0,95	62,81	56,62
BAS	14 m	24-set-13	0,89	65,92	56,51
BAS	21 m	24-set-13	0,83	66,39	55,70
TAL	Intg. 10 m	25-set-13	1,18	54,80	38,22
TAL	9 m	25-set-13	0,97	67,31	52,72
TAL	40 m	25-set-13	1,26	91,12	76,48
<b>Mitjana</b>			2,44	104,72	98,27
<b>Desviació Estàndard</b>			0,99	36,19	33,57
<b>Màxim</b>			5,86	236,44	228,67
<b>Mínim</b>			0,75	34,10	13,10

*Annex IV: Valors de les variables utilitzades al capítol 6, tant de les mostres integrades com puntuals (Taula IV.A), i resultats de totes les relacions establertes entre els valors de les variables estudiades i els valors de reflectància, taules des de la IV.B fins a la IV.G.*

*Taula IV.A: Valors de les cinc variables emprades en l'estudi del capítol 6. En primer lloc apareixen les mostres integrades i després les mostres puntuals.*

Emb.	Profunditat (m)	Data mostreig	Z <sub>DS</sub> (m)	Terbolesa UFA	Clorofil·la <i>a</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DOC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	CDOM (QSE)
GUI	Intg. 7 m	25-jun-13	2,05	3,58	5,68	4,24	105,75
TOR	Intg. 10 m	26-jun-13	3,80	2,70	2,45	3,35	124,24
PEÑ	Intg. 6 m	9-jul-13	1,20	10,94	1,96	1,08	65,77
SOT	Intg. 13 m	9-jul-13	3,60	2,04	1,19	1,82	73,26
ALL	Intg. 12 m	23-jul-13	4,20	2,00	1,75	1,96	88,33
ITO	Intg. 15 m	23-jul-13	7,50	1,55	1,39	1,66	75,00
EUG	Intg. 12 m	24-jul-13	6,60	1,79	2,50	1,19	78,43
MEQ	Intg. 10 m	23-ago-13	4,70	2,37	5,25	2,91	112,59
VAL	Intg. 6 m	9-sep-13	1,50	4,04	14,42	2,83	83,17
PEN	Intg. 13 m	15-jul-14	5,00	2,10	2,15	3,14	81,68

Emb.	Profunditat (m)	Data mostreig	Z <sub>DS</sub> (m)	Terbolesa UFA	Clorofil·la <i>a</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DOC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	CDOM (QSE)
FLI	Intg. 6 m	23-jul-14	5,30	2,25	1,74	2,75	129,70
BAS	Intg. 20 m	23-jul-14	7,40	0,91	1,90	0,39	63,62
BAR	Intg. 10 m	29-jul-14	4,30	2,67	2,63	2,01	27,16
SAN	Intg. 17 m	30-jul-14	3,10	1,61	1,26	0,31	57,81
ALB	Intg. 7 m	5-ago-14	2,70	3,95	1,96	2,60	92,34
LOT	Intg. 6 m	6-ago-14	1,20	14,64	8,88	3,51	85,87
CAM	Intg. 7 m	1-sep-14	3,50	4,53	2,15	1,16	56,71
OLI	Intg. 6 m	2-sep-14	0,90	8,44	11,35	2,00	75,96
TRA	Intg. 14 m	15-sep-14	4,30	1,22	2,93	3,18	63,15
RIB	Intg. 8 m	16-sep-14	2,90	3,40	10,61	4,03	133,68
CAS	Intg. 8 m	17-sep-14	2,10	3,40	5,79	5,32	90,92
MEQ	Intg. 12 m	24-sep-14	3,50	2,25	3,38	3,70	96,42
CUE	Intg. 12 m	8-jun-15	4,20	2,00	2,82	3,16	96,45
MEZ	Intg. 8 m	9-jun-15	3,50	3,83	3,26	6,15	161,79
URD	Intg. 12 m	22-jun-15	5,80	3,46	1,59	1,53	106,81
ALB	Intg. 6 m	23-jun-15	2,40	6,77	3,97	2,92	123,98
EBR	Intg. 9 m	24-jun-15	3,10	2,86	2,81	2,86	122,53
VAL	Intg. 6 m	29-jun-15	1,20	6,93	22,58	2,63	100,16
PENÑ	Intg. 6 m	30-jun-15	1,00	9,33	3,94	1,33	80,68
YES	Intg. 13 m	30-jun-15	2,75	1,85	2,11	0,91	51,32
ALL	Intg. 13 m	1-jul-15	3,50	2,13	1,85	1,33	79,26
LLA	Intg. 15 m	18-jul-15	17,00	0,21	0,54	0,37	38,82
SLO	Intg. 7 m	28-jul-15	2,20	2,79	3,25	0,87	70,59
SOT	Intg. 7 m	28-jul-15	1,70	4,40	3,48	1,25	62,54
MEQ	Intg. 12 m	3-ago-15	4,30	1,55	3,58	2,55	90,65
RIB	Intg. 9 m	4-ago-15	3,50	2,64	3,95	2,65	133,53
FLI	Intg. 6 m	4-ago-15	4,25	2,55	0,78	2,36	143,35
CAS	Intg. 11 m	5-ago-15	5,00	2,31	3,31	3,94	123,44
ITO sat.	3 m	23-jul-13	6,30	1,37	0,85	1,66	49,42
EUG sat. 1	3 m	24-jul-13	5,50	1,46	1,58	1,21	54,98
EUG sat. 2	3 m	24-jul-13	5,60	1,70	1,34	1,16	55,54
MEQ sat.	2 m	23-ago-13	3,50	2,58	8,38	3,10	108,36
BAR sat. 1	2 m	17-sep-13	3,10	2,16	2,34	1,28	35,65
BAR sat. 2	2 m	17-sep-13	3,10	1,85	1,92	1,23	37,41

Emb.	Profunditat (m)	Data mostreig	Z <sub>DS</sub> (m)	Terbolesa UFA	Clorofil·la <i>a</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	DOC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	CDOM (QSE)
BAS	5 m	23-jul-14	7,40	0,61	3,27	1,20	62,64
BAR	2 m	29-jul-14	4,30	1,73	1,72	2,84	31,33
SAN	2 m	30-jul-14	3,10	2,25	1,50	0,29	52,64
LOT	1 m	6-ago-14	1,20	7,93	7,48	4,01	92,24
CAM	2 m	1-sep-14	3,50	1,40	1,73	1,13	51,87
OLI	2 m	2-sep-14	0,90	8,78	12,06	2,04	87,53
RIB	2 m	16-sep-14	2,90	3,01	18,46	5,48	145,99
CAS	2 m	17-sep-14	2,10	2,73	5,70	5,54	89,45
MEQ	2 m	24-sep-14	3,50	1,85	3,53	3,76	96,73
CUE	2 m	8-jun-15	4,20	2,00	1,31	2,46	80,33
CUE sat1	2 m	8-jun-15	4,00	2,67	1,38	2,79	81,12
CUE sat2	2 m	8-jun-15	4,00	1,91	1,31	3,55	80,94
ALB sat 1	2 m	23-jun-15	2,00	6,26	3,69	3,12	118,64
YES	2 m	30-jun-15	2,75	1,97	2,49	1,01	38,05
YES sat 1	2 m	30-jun-15	2,80	1,34	2,19	0,92	45,64
YES sat 2	2 m	30-jun-15	2,80	1,46	1,58	1,05	44,17
PEÑ	2 m	30-jun-15	1,00	6,93	6,62	1,36	75,23
PEÑ sat	2 m	30-jun-15	0,80	7,62	4,25	1,46	76,71
ALL	2 m	1-jul-15	3,50	1,46	1,00	1,34	58,32
MEQ	2 m	3-ago-15	4,30	1,28	2,46	2,69	86,63
MEQ sat	2 m	3-ago-15	4,40	1,52	2,78	2,58	85,96
RIB	3 m	4-ago-15	3,50	2,61	4,99	2,50	138,34
RIB sat	2 m	4-ago-15	4,10	2,61	6,17	2,40	133,86
CAS	2 m	5-ago-15	5,00	1,61	3,00	4,21	112,68
CAS sat	2 m	5-ago-15	5,40	1,85	2,86	4,21	114,12
<b>Mitjana</b>			<b>3,83</b>	<b>3,25</b>	<b>4,02</b>	<b>2,40</b>	<b>85,07</b>
<b>Desviació Estàndard</b>			<b>2,46</b>	<b>2,65</b>	<b>4,02</b>	<b>1,34</b>	<b>31,37</b>
<b>Màxim</b>			<b>17,00</b>	<b>14,64</b>	<b>22,58</b>	<b>6,15</b>	<b>161,79</b>
<b>Mínim</b>			<b>0,80</b>	<b>0,21</b>	<b>0,54</b>	<b>0,29</b>	<b>27,16</b>

**Taula IV.B:** Resultats per a les relacions lineals simples, entre els valors de les variables estudiades i els valors de reflectància de bandes simples i quocients de bandes, per a les mostres integrades.

			BANDES			QUOCIENTS											
CLOROFIL·LA <i>a</i>			B4			B4/B1			B4/B2			B3/B1			B3/B2		
			TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus
	Eu.(5)	1(8)		0,051	0,008		0,307	0,587		0,002	0,075		0,862	0,816		0,820	0,695
	Mes.(16)	2(10)		0,005	0,490		0,120	0,033		0,002	0,004		0,019	0,110		0,083	0
	Oligo.(14)	3(19)	0,022	0,246	0,006	0,065	0,004	0,107	0,077	0,120	0,029	0,038	0,120	0,307	0,317	0,103	0,491
	Ultra.(3)			0			0,477			0,209			0,463			0,483	
CDOM			B2			B1/B4			B2/B4								
			TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus
	Eu.(5)	1(8)		0,066	0,056					0,656	0,008		0,643	0,078			
	Mes.(16)	2(10)		0,210	0,209					0,150	0,213		0,169	0,255			
	Oligo.(14)	3(19)	0,196	0,210	0,002				0,407	0,658	0,463	0,287	0,384	0,398			
	Ultra.(3)			0,880						0,015			0,242				
<i>Z<sub>0,5</sub></i>			B4			B4/B1			B4/B2								
			TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus
	Eu.(5)	1(9)		0,222	0,358					0,794(Ln)	0,294		0,896(Ln)	0,308			
	Mes.(20)	2(25)		0,627(Ln)	0,069(Ln)					0,211	0,059		0,069	0,032			
	Oligo.(23)	3(16)	0,270(Ln)	0,004(Ln)	0,003				0,013(Ln)	0,059(Ln)	0,172	0,039(Ln)	0,135(Ln)	0,277			
	Ultra.(3)			0,185(Ln)						0,162			0,016				

Nota: Eu. = Eutròfic; Mes. = Mesotròfic; Oligo. = Oligotròfic; Ultra. = Ultraoligotròfic; (Ln) = s'utilitza el logaritme natural de les dades.



**Taula IV.C:** Resultats per a les relacions lineals simples, entre els valors de les variables estudiades i els valors de reflectància d'equacions d'altres autors, per a les mostres integrades.

RELACIONS D'ALTRES AUTORS											
CLOROFIL·LA <sub>a</sub>	B3/(B1+B3+B4)					B3/(B2+B3+B4)					
			TOT	E.T.	Tipus			TOT	E.T.	Tipus	
	Eu.(5)	1(8)			0,783	0,503			0,77	0,407	
Mes.(16)	2(10)	0,063	0,05	0,001		0,116	0,07	0,002			
Oligo.(14)	3(19)		0,189	0,071			0,209	0,101			
Ultra.(3)			0,021				0,174				
CDOM			B3/B4								
			TOT	E.T.	Tipus						
	Eu.(5)	1(8)		n.s.	0						
Mes.(16)	2(10)		0,088	0,166	0,126						
Oligo.(14)	3(19)			0,081	0,398						
Ultra.(3)				0,772							
Z <sub>DS</sub>	B1/B3			B2/B3			LnB3				
			TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus
	Eu.(5)	1(9)		0,478	0,018		0,336	0,01(Ln)		0,395	0,439
	Mes.(20)	2(25)	0,216	0,034	0,046	0,261	0,001	0,009(Ln)	0,326(Ln)	0,680(Ln)	0,191(Ln)
	Oligo.(23)	3(16)		0,006(Ln)	0,236		0,017	0,189(Ln)		0,242(Ln)	0,352(Ln)
	Ultra.(3)			0,929(Ln)			0,930(Ln)		0,294(Ln)		
(B1-B5)/(B4-B5)					(B2-B5)/(B4-B5)						
		TOT	E.T.	Tipus			TOT	E.T.	Tipus		
Eu.(5)	1(9)		0,799	0,681				0,941	0,009		
Mes.(20)	2(25)	0,038	0,014	0,009(Ln)		0,062	0,002	n.s.			
Oligo.(23)	3(16)		0,428	0,314			0,441(Ln)	0,331			
Ultra.(3)			0,163				0,011				

Nota: Eu. = Eutròfic; Mes. = Mesotròfic; Oligo. = Oligotròfic; Ultra. = Ultraoligotròfic; (Ln) = s'utilitza el logaritme natural de les dades.

**Taula IV.D:** Resultats per a les relacions lineals múltiples, entre els valors de les variables estudiades i els valors de reflectància de combinacions de bandes, per a les mostres integrades.

			REGRESSIÓ LINEAL MÚLTIPLE					
			BANDES			Ln Bandes		
			TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus
<b>CLOROFIL·LA a</b>	Eu.(5)	1(8)						
	Mes.(16)	2(10)		0,100 (1,4,5,6,7)	0,314 (2,4,5,6,7)		0,151 (1,2,4,5,6)	0,187 (1,2,4,5,6,7)
	Oligo.(14)	3(19)	0,612 (Totes)	0,067 (1,2,3,7)	0,363 (2,3,4,5,6,7)	0,482 (1,2,3,4,5)	0,137 (1,7)	0,781 (1,3,4,5,6)
	Ultra.(3)							
			BANDES			Ln Bandes		
			TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus
<b>CDOM</b>	Eu.(5)	1(8)						
	Mes.(16)	2(10)				0,477 (2,3,6)		
	Oligo.(14)	3(19)	0,410 (2,4,5,6,7)					
	Ultra.(3)							
			BANDES			Ln Bandes		
			TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus
<b>Z<sub>ps</sub></b>	Eu.(5)	1(9)			0,667 (4,6,7)			0,906 (1,4,6,7)
	Mes.(20)	2(25)		0,918(Ln) (2,3,4,7)	0,667(Ln) (2,3,4,7)		0,841 (1,2,3,5,6,7)	0,453 (2,3,6,7)
	Oligo.(23)	3(16)	0,749(Ln) (2,3,4,5,6,7)	0,668 (1,2,4,6,7)	0,881 (1,2,4,6,7)	0,663(Ln) (1,2,3,4,5)	0,640(Ln) (2,3,4,6,7)	0,705 (1,2,6,7)
	Ultra.(3)							

Nota: Eu. = Eutròfic; Mes. = Mesotròfic; Oligo. = Oligotròfic; Ultra. = Ultraoligotròfic; (Ln) = s'utilitza el logaritme natural de les dades.

**Taula IV.E:** Resultats per a les relacions lineals simples, entre els valors de les variables estudiades i els valors de reflectància de bandes simples i quocients de bandes, per a les mostres puntuals.

			BANDES						QUOCIENTS													
			B4			B4/B1			B4/B2			B3/B1			B3/B2							
			TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus					
<b>CLOROFIL·L·L·a</b>	Eu.(3)	1(5)		0,872	0,041			0,300	0,789			0,743	0,442			0,134	0,555			0,409	0,117	
	Mes.(10)	2(13)	0,045	0	0,012		0,072	0,028	0,033		0,161	0,148	0,003		0,012	0,045	0,074		0,004	0,054	0,052	
	Oligo.(17)	3(13)		0,001	0			0	0			0,053	0,010			0,035	0,022			0,002	0,002	
<b>CDOM</b>				B2				B1/B4				B2/B4										
				TOT	E.T.	Tipus		TOT	E.T.	Tipus		TOT	E.T.	Tipus								
	Eu.(3)	1(5)		0,332	0,244							0,922	0			1	0,294					
Mes.(10)	2(13)	0,118	0,310	0,010			0,657	0,012	0			0,575	0,126	0,268								
Oligo.(17)	3(13)		0,208	0,030				0,665	0,456				0,283	0,354								

Nota: Eu. = Eutròfic; Mes. = Mesotròfic; Oligo. = Oligotròfic; Ultra. = Ultraoligotròfic

**Taula IV.F:** Resultats per a les relacions lineals simples, entre els valors de les variables estudiades i els valors de reflectància d'equacions d'altres autors, i relacions lineals i múltiples per a les mostres puntuals.

			RELACIONS D'ALTRES AUTORS						REGRESSIÓ MÚLTIPLE						
			B3/(B1+B3+B4)			B3/(B2+B3+B4)			BANDES			Ln Bandes			
			TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	
<b>CLOROFIL·L·a</b>	Eu.(3)	1(5)		0,012	0,129			0,013	0,025						
	Mes.(10)	2(13)	0,042	0,089	0,101	0,036	0,115	0,066	0,497 (1,2,4,5,6,7)	0,800 (Totes)	0,890 (1,2,5,6)	0,482 (1,2,3,4,5)	0,850 (2,3,4,5,6,7)	0,739 (1,2,3,4,5,7)	
	Oligo.(17)	3(13)		0,029	0,011			0,016	0,005		0,348 (1,2,3,5,6,7)	0,663 (Totes)	0,738 (1,2,3,5,6,7)	0,831 (1,2,3,5,6,7)	
			B3/B4			BANDES			Ln Bandes						
			TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus	TOT	E.T.	Tipus				
<b>CDOM</b>	Eu.(3)	1(5)			0,883	0,343									
	Mes.(10)	2(13)		0,344	0,185	0,299		0,629 (2,4,5,6,7)			0,641 (2,4,5,6,7)				
	Oligo.(17)	3(13)			0,037	0,302									

Nota: Eu. = Eutròfic; Mes. = Mesotròfic; Oligo. = Oligotròfic; Ultra. = Ultraoligotròfic









VNIVERSITAT  
ID VALÈNCIA