

Monitorización y tendencias de la deposición de N en España, incluyendo polvo sahariano

A. Avila^{1,*}, L. Aguilauume¹

(1) CREA, 08193, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193, Bellaterra, España.

* Autor de correspondencia: Anna Ávila [anna.avila@uab.cat]

> Recibido el 30 de septiembre de 2016 - Aceptado el 02 de marzo de 2017

Avila, A., Aguilauume, L. 2017. Monitorización y tendencias de la deposición de N en España, incluyendo polvo sahariano. *Ecosistemas* 26(1): 16-24. Doi.: 10.7818/ECOS.2017.26-1.04

La composición química de la atmósfera ha cambiado significativamente en los últimos 100 años principalmente debido al aumento de las emisiones de gases y partículas derivadas de las actividades humanas. Numerosos estudios han descrito las tendencias de la composición química de la lluvia y la deposición atmosférica en países del centro y norte de Europa. Sin embargo, para España no existen estudios a escala nacional y actualmente sólo disponemos de análisis de las tendencias en algunas estaciones individuales en puntos concretos del territorio.

En este trabajo primero presentamos los distintos métodos de medida de la deposición atmosférica. A continuación, realizamos una recopilación de estaciones de monitoreo de la deposición atmosférica en España y revisamos las tendencias de las series temporales largas disponibles (más de 10 años) con especial atención a las tendencias de N, S y del polvo africano. Finalmente, indicamos futuras direcciones de investigación para completar las lagunas en el conocimiento sobre pautas y tendencias de la deposición atmosférica a nivel nacional.

Palabras clave: nitrógeno; emisiones; deposición; tendencias decadales

Avila, A., Aguilauume, L. 2017. Monitoring and deposition trends in Spain, including Saharan dust. *Ecosistemas* 26(1): 16-24. Doi.: 10.7818/ECOS.2017.26-1.04

The chemical composition of the atmosphere has significantly changed in the last century, mostly due to increased emissions of gases and particles derived from human activities. Several studies have analyzed the trends in the chemical composition of rainwater and atmospheric deposition in recent decades in central and northern Europe. However, for Spain there is a lack of studies at national level. Up to now, analyses of decadal trends are only available from a few individual stations.

In this paper we first present the different methods to measure atmospheric deposition. Then we compile a list of atmospheric deposition monitoring stations in Spain and review the available time series, for series longer than 10 years, with special attention to the trends of N, S and African dust. Finally, we indicate future research directions to fill the gaps in knowledge about patterns and trends of atmospheric deposition at a national level.

Key words: nitrogen; trends; deposition; precipitation chemistry

La deposición atmosférica y el marco regulador europeo

La composición química de la atmósfera ha cambiado significativamente desde el comienzo de la Revolución Industrial hasta hoy en día debido al aumento de las emisiones de gases y partículas derivadas de las actividades humanas. Las emisiones antropogénicas de azufre (principalmente de SO₂) y de nitrógeno (principalmente NO_x y NH₃) derivan del consumo de combustibles fósiles en el sector industrial y doméstico, del transporte rodado y marítimo y de la agricultura (Monks et al. 2009; Reis et al. 2009; Smith et al. 2001). El uso de combustibles fósiles en el transporte y en los procesos industriales es la principal causa de emisión a la atmósfera de compuestos oxidados de N (NO_x), mientras que la evolución hacia sistemas agrarios y ganaderos intensivos está relacionada con la creciente emisión de compuestos nitrogenados reducidos (NH₃). Ambos tipos de compuestos nitrogenados son responsables del incremento de la deposición de N en la superficie terrestre y de un aumento de su disponibilidad para los organismos vivos (Peñuelas et al. 2012; Stevens et al. 2011).

El N originado por la actividad humana circula entre los diferentes compartimentos de la biosfera (atmósfera, hidrosfera y ecosistemas terrestres) provocando una cascada de efectos ambientales entre los que se incluyen la formación de ozono troposférico, la acidificación y la eutrofización de los ecosistemas (Galloway et al. 2008; Gruber y Galloway 2008; Vitousek et al. 1997). Este aporte adicional de N se distribuye de forma irregular a escala planetaria: según una evaluación basada en 26 modelos, Europa central y los países circunmediterráneos constituyen uno de los núcleos de deposición más elevada de N del planeta, junto al centro-este de Norteamérica y el extremo Oriente (Dentener et al. 2006).

Con el objetivo de contrarrestar los efectos adversos de la deposición de contaminantes atmosféricos, se puso en marcha el Convenio sobre la Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Gran Distancia (CLRTAP, de las siglas en inglés) auspiciado por la Comisión Económica para Europa de Naciones Unidas (CEPE/ONU; www.unece.org/env/clrtap). Este convenio es el primer acuerdo multilateral establecido para proteger el medio ambiente contra la acidificación y la eutrofización de los ecosistemas. Fue firmado en Ginebra en 1979, ratificado por España en 1982 y entró en vigor

en 1983. Hasta el día de hoy, el Convenio ha establecido ocho protocolos jurídicamente vinculantes. Como resultado de su aplicación, la deposición atmosférica de S ha disminuido drásticamente desde mediados de 1980, especialmente en Europa y América del Norte (Fowler et al. 2007; Skjelkvåle et al. 2005; Stoddard et al. 1999). En el caso de las emisiones de N, el Protocolo para combatir las emisiones de NO_x y sus flujos transfronterizos se firmó por primera vez en 1988 en Sofía, y en el 1999 fue modificado para luchar contra la acidificación, la eutrofización y la formación de ozono troposférico en el llamado protocolo de Goteburgo (http://www.unece.org/env/lrtap/nitr_h1.html). Sin embargo, a pesar de la importante disminución de las emisiones en muchos países europeos, la respuesta no ha sido homogénea y se observa una gran variabilidad entre distintas regiones de Europa así como una variación de la respuesta de las formas de N oxidadas y reducidas (Fagerli y Aas 2008; Kononov et al. 2008; Löwblad et al. 2004; Waldner et al. 2014).

A pesar de los efectos perniciosos de la deposición de N, en determinadas condiciones la adición de N puede tener efectos beneficiosos para suelos y ecosistemas. Por ejemplo, en ecosistemas donde el N es el elemento limitante y coincidiendo con el enriquecimiento atmosférico en CO₂ de las últimas décadas, la deposición de N puede favorecer la producción primaria y el secuestro de carbono en los bosques (Magnani et al. 2007; Ferreti et al. 2014).

Por otro lado, al hablar de deposición atmosférica en España no podemos pasar por alto el frecuente fenómeno de las intrusiones africanas, cuyo material particulado tiene un impacto importante en la calidad del aire (Rodríguez et al. 2001). El polvo mineral contiene carbonatos y otros minerales que aportan capacidad de neutralización a los suelos y enriquecen los mismos con nutrientes importantes como el Ca²⁺, Mg⁺, K⁺ y el P al depositarse por vía seca o húmeda (Avila et al. 1998; Izquierdo et al. 2012b; Lequy et al. 2012; Okin et al. 2004). Sin embargo, se ha estudiado poco el papel de los eventos africanos en la deposición de compuestos nitrogenados.

Varios trabajos han analizado las tendencias recientes de cambio de la composición química de la lluvia y la deposición atmosférica en Europa. Algunos autores han analizado dichas tendencias a escala europea (Fowler et al. 2005; Fagerli y Aas 2008; Torseth et al. 2012; Waldner et al. 2014), mientras que otros se han enfocado a un análisis a nivel nacional o regional; por ejemplo, Pascaud et al. (2016) respecto a la deposición en Francia; Marchetto et al. (2013) en Italia; Thimonier et al. (2005) en Suiza, o Rogora et al. (2006) en la región alpina. Sin embargo, para España no existe un estudio a escala regional y solo se disponen de análisis de tendencias para unas pocas estaciones individuales.

En este trabajo primero presentamos los distintos métodos de medida de la deposición atmosférica. A continuación realizamos una recopilación de las estaciones de monitorización de la deposición atmosférica en España y la revisión de las tendencias de series temporales largas (de más de 10 años), con especial atención a las tendencias de N, S y del polvo africano. Finalmente, indicamos futuras direcciones de investigación para completar las lagunas en el conocimiento sobre las pautas y tendencias de la deposición atmosférica a nivel nacional.

Métodos de medida de la deposición atmosférica

La deposición atmosférica es el proceso por el que se transfieren materiales (partículas y gases) desde la atmósfera a las superficies terrestres o acuáticas. Por un lado, la deposición atmosférica depende de la concentración de contaminantes en el aire en un momento determinado, que a su vez viene condicionada por la situación y actividad de las fuentes emisoras (núcleos urbanos, industrias, fuentes naturales, etc.). Por otro lado, las condiciones atmosféricas determinan la reactividad de los contaminantes y su velocidad de deposición y de desplazamiento. Los estudios científicos destinados a conocer las tasas de deposición atmosférica han utilizado distintos métodos para su medida. El flujo de deposición

que se recoge con un dispositivo que sólo expone la superficie colectora durante los episodios de lluvia se llama deposición húmeda (DH) mientras que el que se recoge con colectores permanentemente abiertos a la atmósfera se denomina deposición global (DG). El flujo que se deposita sin el concurso de la precipitación recibe el nombre de deposición seca (DS).

La deposición húmeda se define como el proceso por el cual los contaminantes atmosféricos son incorporados a las gotas de lluvia y transferidos a la superficie de la Tierra mediante la precipitación, principalmente en forma de lluvia, nieve o niebla. Así pues, los colectores de deposición húmeda solo están abiertos a la atmósfera durante los episodios de precipitación. Para ello se han diseñado varios tipos de dispositivos cuya principal característica es estar dotados de una tapadera que protege la superficie recolectora durante los periodos secos (Fig. 1 a y b). Mediante un sensor que identifica el inicio de la precipitación, la tapadera se desplaza y permite la recolección de la lluvia en un depósito recolector. Estos colectores de DH requieren alimentación eléctrica y tienen un precio elevado, lo que restringe su uso generalizado. Por estos motivos, la precipitación a menudo se recoge mediante colectores de deposición global (DG). Estos están formados normalmente por un embudo de vidrio o plástico conectado a una botella recolectora mediante un tubo flexible en forma de "loop" para evitar la evaporación (Fig. 1 c). Al estar los embudos permanentemente abiertos a la atmósfera, recogen una parte de la deposición seca (principalmente deposición gravitatoria que normalmente implica partículas de tamaño relativamente grande, "coarse particles"). Por su simplicidad de diseño, algunas redes de monitorización se han basado en este tipo de colector, como por ejemplo la del ICP-Forests (Programa Cooperativo para la Evaluación y el Seguimiento de los Efectos de la Contaminación Atmosférica en los Bosques) (Erisman et al. 2003).

Tanto en DG como en DH se analizan las concentraciones de los iones en la precipitación recogida; en este artículo, expresadas en µeq L⁻¹. Las concentraciones en DG y DH se relacionan positivamente con las concentraciones de contaminantes en la atmósfera e inversamente con la cantidad de precipitación, ya que, a más

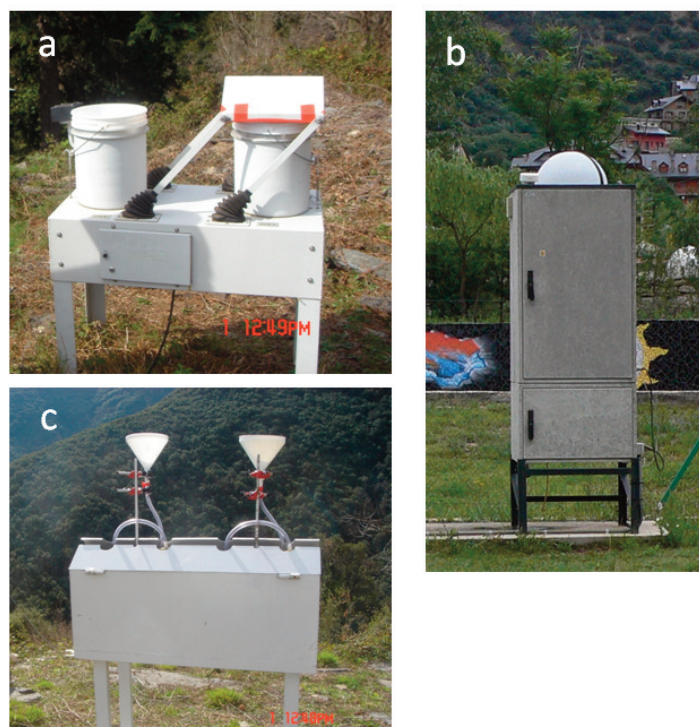


Figura 1. Ejemplos de colectores de deposición seca y húmeda (a), deposición húmeda (b) y deposición global (c).

Figure 1. Examples of collectors for wet and dry deposition collector (a), wet deposition (b) and bulk deposition (c).

precipitación, mayor dilución y, por ende, menores concentraciones, y viceversa. La deposición se calcula por el producto de las concentraciones en DG o DH por la cantidad de precipitación y se expresa en $\text{kg ha}^{-1} \text{año}^{-1}$.

La deposición seca depende del tipo de componente (gas o partícula; en caso de partícula, también depende del tamaño de las mismas), de sus concentraciones en el aire, de los procesos de transporte en la atmósfera y de las características de las superficies receptoras. No existe un método estándar para la medida de la deposición seca y se han empleado diversos métodos para su estimación: métodos micrometeorológicos (Gallagher et al. 1997; Wyers y Duyzer 1997), modelización inferencial (Flechar et al. 2011; Wesely y Hicks 2000) o medidas directas de recolección del material depositado sobre distintas superficies (Izquierdo y Avila 2012; Erisman et al. 2003). Las medidas directas incluyen: (1) la recuperación del material depositado en colectores de deposición seca, (2) la recolección de material depositado sobre superficies vegetales o sobre superficies inertes que imitan el dosel forestal, y (3) la recolección de la lluvia que ha atravesado el dosel. El flujo de materiales que la lluvia ha incorporado al pasar por el dosel del bosque se denomina trascolación (TC), y la escorrentía cortical (EC) recoge el material que se lava de la superficie de los troncos. En la literatura abundan los estudios que emplean la trascolación y escorrentía cortical para determinar la DS. Sin embargo, el agua que llega al suelo tras atravesar el dosel arbóreo representa la deposición seca depositada sobre las copas más el posible intercambio de iones por lixiviación o absorción entre el agua y las superficies vegetales (Lovett y Lindberg 1984; Parker 1983; Staehlen et al. 2008), de modo que el flujo de trascolación de estos iones no puede ser directamente atribuido a la DS y hay que aplicar modelos de balance en las copas u otros tipos de modelización para estimar sus flujos de DS a partir de los datos de trascolación. Ello es especialmente relevante para los compuestos del N, que experimentan un importante intercambio a nivel de copas (Boyce et al. 1996; Ignatova y Dambrine 2000).

La monitorización de la deposición atmosférica en España

El seguimiento a largo plazo de la deposición atmosférica en España se viene realizando a través de estaciones pertenecientes a dos redes de extensión europea: la red EMEP y la del ICP-Forests (Tabla 1; Fig. 2). El programa EMEP (<http://emep.int/>), implementado en 1977 en el marco del Convenio de Ginebra, ha constituido la más completa de las redes establecidas a escala eu-

ropea, contando en 2016 con 343 estaciones en 42 países europeos. Las tareas de EMEP se distribuyen en 4 áreas principales: 1) recogida de datos de emisiones por naciones, 2) mediciones de la calidad del aire y deposición húmeda, 3) modelización del transporte y la dispersión de contaminantes atmosféricos y 4) modelización integrada. En España EMEP cuenta con 16 estaciones en las que se ha medido DH en periodos de mayor o menor extensión (Tabla 1; Fig. 2).

Por otro lado, la red de ICP-Forests se puso en marcha en 1985 con el objetivo de monitorizar los efectos de la contaminación atmosférica y de otros factores de estrés en bosques, respondiendo así a la preocupación social frente al deterioro de los mismos. En las parcelas de nivel II del ICP-Forests se mide la DG y la TC según las directrices del ICP-Forests Manual (2010). España cuenta con 13 parcelas instrumentadas de nivel II (Tabla 1; Fig. 2).

En Cataluña existe además la Red de Vigilancia y Previsión de la Contaminación Atmosférica (XVPCA) de la Generalitat dentro de la cual desde 1996 se muestrea semanalmente la DH en 4 estaciones distribuidas por el territorio catalán (Tabla 1; Fig. 2). Otras estaciones con datos de series largas han sido gestionadas por grupos de investigación financiados por medio de proyectos competitivos, como en Aiguestortes (Pirineos) y La Castanya (Montseny).

Por otro lado, se han publicado estudios de la composición de la deposición global y la trascolación en diversos puntos de España, compilados en la Tabla 2. Estos estudios generalmente están financiados por proyectos de corta duración que no permiten obtener registros largos. Sin embargo, se citan aquí a modo de revisión de los datos publicados sobre deposición atmosférica en España.

No existe una red de seguimiento a largo plazo de la deposición seca en España, a pesar de que este flujo de deposición puede ser el predominante (Aguillaume et al. 2017; Morales-Baquero et al. 2013). Por otro lado, sí se disponen de series largas de la concentración atmosférica de gases y partículas (p. ej. la red EMEP y las redes calidad del aire de las Comunidades Autónomas), con cuyos datos se podrían aplicar modelos inferenciales para estimar la DS. Sin embargo, no conocemos estudios que hayan abordado este aspecto y, por otro lado, las estimaciones derivadas de los modelos inferenciales tienen todavía una gran incertidumbre (Flechar et al. 2011). En España, varios autores han estimado la DS en estudios de corta duración basados en medidas de trascolación (Aguillaume et al. 2017; Moreno et al. 2001; Rodà et al. 2002), del lavado de ramas (García-Gómez 2016; Sanz et al. 2002) o del depósito en colectores de DS (Izquierdo et al. 2012a y b; Morales-Baquero et al. 2013).

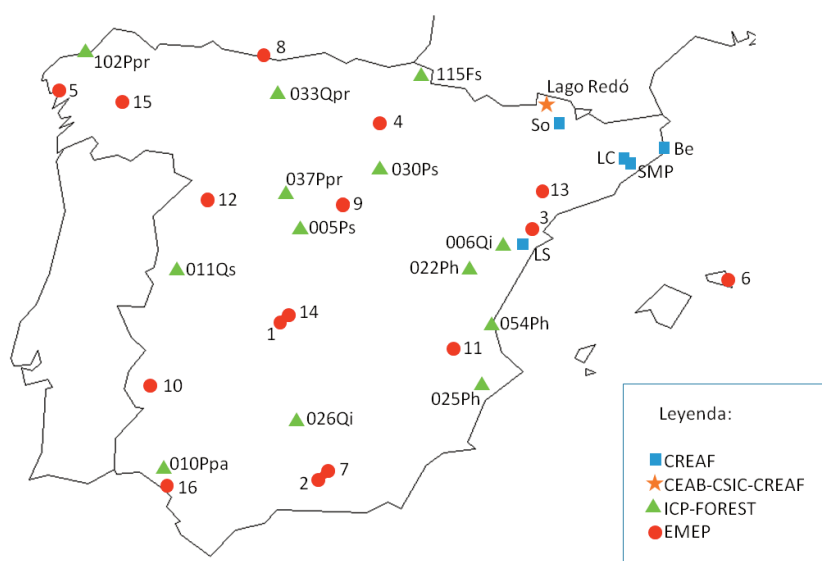


Figura 2. Mapa de distribución de las estaciones de series largas de monitorización de la química de la precipitación y deposición atmosférica (> 10 años de muestreo). Identificación de las estaciones según Tabla 1

Figure 2. Map with long-term (>10 years) measurements of atmospheric deposition sampling sites. Site identification as in Table 1

Tabla 1. Estaciones con series largas de medida de la deposición atmosférica (Deposición Global, DG; Deposición Húmeda, DH; Trascología, TC).**Table 1.** Sampling sites with long-term atmospheric deposition measurements (Bulk deposition, DG; Wet deposition, DH; Throughfall, TC).

	Nombre de la estación	Provincia	Muestreo	Periodo	Frecuencia
EMEP	1-San Pablo de los Montes	Toledo	DH	1984-2000 y 2008-Presente	Diaria
	2-La Cartuja	Granada		1987-1995	
	3-Roquetas	Tarragona		1987-2000	
	4-Logroño	La Rioja		1988-2000	
	5-Noia	A Coruña		1993-2000 y 2010-Presente	
	6-Mahón	Baleares		1994-1998 y 2010-Presente	
	7-Víznar	Granada		1995-Presente	
	8-Niembro	Asturias		1999-Presente	
	9-Campisábalos	Guadalajara		1999-Presente	
	10-Barcarrota	Badajoz		1999-Presente	
	11-Zarra	Valencia		1999-Presente	
	12-Peñausende	Zamora		2000-Presente	
	13-Els Torms	Lleida		2000-Presente	
	14-Risco Llano	Toledo		2000-2007	
	15-O Saviñao	Lugo		2001-Presente	
	16-Doñana	Huelva		2009-Presente	
ICP-Forests	005 Ps- La Granja	Segovia	DG y TC	1997-Presente	Quincenal/mensual
	006 Qi -Morella	Castellón		2000-Presente	
	010 Ppa-Almonte	Huelva		1997-Presente	
	011 Qs – Villanueva de la Sierra	Cáceres		1997-Presente	
	022 Pn-Mora de Rábelos	Teruel		1997-Presente	
	025 Ph - Tibi	Alicante		1997-Presente	
	026 Qi- Andújar	Jaén		1997-Presente	
	030 Ps -Soria	Soria		1997-Presente	
	033 Qpe- Cervera de Pisuerga	Palencia		1997-Presente	
	037 Ppr - Cuellar	Segovia		1997-Presente	
	054 Ph – El Saler	Valencia		2003-Presente	
	102 Ppr	La Coruña		1997-Presente	
	115 Fs - Bértiz	Navarra		1997-Presente	
CEAB-CSIC-CREAF	CRAM (Viella), Pirineo	Lleida	DG	1997-2004	Semanal/quincenal
	Lago Redon, Pirineo			1997–1998, 2000–2001 y 2004-Presente	
CREAF	La Castanya, Montseny	Barcelona	DG TC	1983-presente 1995-96 y 2011-2013	Semanal
XVPCA	Sort	Lleida	DH	1996-2013	Semanal
	Begur	Girona			
	Santa Maria de Palautordera	Barcelona			
	La Senia	Tarragona			

Tabla 2. Estaciones con series cortas de medida de la deposición atmosférica (Deposición Global, DG; Deposición Húmeda, DH; Trascología, TC).**Table 2.** Sampling sites with short-term atmospheric deposition measurements (Bulk deposition, DG; Wet deposition, DH; Throughfall, TC).

Nombre Estación	Provincia	Muestra	Periodo	Referencias
Vallcebre	Barcelona	DG y TC (<i>Pinus sylvestris</i>)	2000-2001-	Puig et al. (2008)
Prades	Tarragona	DG y TC (<i>Quercus ilex</i>)	Lluvia en 1981-1994 y Trascología 1981-83, 1991-92	Escarré et al. (1999) Bellot et al. (1999)
Morella Burbágena Benicarló Valliviana El Saler La Pereira Agost Gandía Alcoi	Valencia	DG (<i>Pinus halepensis</i>)	1999-2000	Sanz et al. (2002)
Durango, Urkulueta	Pais Vasco	DG y TC (<i>Pinus radiata</i> y <i>Quercus pyrenaica</i>)	1996-1998	González-Arias et al. (2006)
Oleiros (A Coruña)	Galicia	DH	2011-2012	Moreda-Piñeiro et al. (2014)
4 estaciones (Sierra de Gata)	Salamanca	DG y TC (<i>Quercus pyrenaica</i>)		Moreno et al. (2001)
Sierra Nevada Víznar	Granada Granada	DG DH	2000-2002 2002-2006	Morales-Baquero et al. (2006) Calvo et al (2010)
La Castanya Can Balasc Carrascal Tres Cantos	Barcelona Barcelona Navarra Madrid	DG y TC (<i>Quercus ilex</i>)	2011-2013	Aguiñola et al. (2016) Izquierda et al. (2016)

Tendencias temporales en España

Tendencias en las emisiones y concentraciones de S y N

A nivel europeo se ha descrito una tendencia robusta y general a la disminución del contenido en SO_4^{2-} de la lluvia y de la deposición atmosférica de S a partir de los años 90, en respuesta a las directrices del Convenio de Ginebra. Puesto que el SO_4^{2-} es uno de los principales componentes de la lluvia ácida (Galloway et al. 1976), su disminución ha comportado una paralela reducción de la acidez de la lluvia. Las emisiones de N también han disminuido significativamente en muchos países europeos, contribuyendo asimismo a la reducción de la acidez de la lluvia. Sin embargo, para N no se ha producido la homogeneidad de respuesta que presenta el S (Fagerli y Aas 2008).

En cuanto a España, las emisiones de SO_2 se redujeron drásticamente en este mismo periodo, cumpliendo así debidamente con las resoluciones del Convenio de Ginebra para el S. Sin embargo, para el N, España está teniendo más dificultades en el control de las emisiones: las de NH_3 muestran una pauta de constante aumento, y en 2014 (último año con datos disponibles en WebDab, EMEP) se superaba en un 5% el valor límite de emisión exigido en el protocolo de Gotemburgo para 2010 (353 Gg NH_3), mientras que las de NO_x disminuyeron desde mediados de la década del 2000, aunque aumentaron entre 1983 y 2004 (Tabla 3). Actualmente, las emisiones de NO_2 se hallan por debajo del límite establecido en el protocolo de Gotemburgo. Aunque este límite (847 Gg NO_x) debía ser cumplido en 2010, las emisiones sólo se situaron por debajo a partir de 2013 (WebDab; http://www.ceip.at/ms/ceip_home1/ceip_home/webdab/).

La repercusión de estos cambios de emisiones se puede evaluar examinando las pautas de variación de las concentraciones de SO_4^{2-} , NO_3^- y NH_4^+ en la lluvia. Por otro lado, para evaluar su efecto sobre los ecosistemas es necesaria la cuantificación previa de la deposición, tanto por vía húmeda como por vía seca. Para poder diferenciar las pautas tendenciales de la variabilidad interanual y así describir de modo robusto las tendencias, se debe disponer de series de datos largas. Mientras que en varios países se han realizado estudios de las tendencias de variación de las concentraciones en lluvia integrando un gran número de estaciones con registros decadales (Puxbaum et al. 2002; Fowler et al. 2005; Fagerli y Aas 2008; Vangelova et al. 2010; Tørseth et al. 2012; Waldner et al. 2014; Pascaud et al. 2016), en España sólo se dispone de datos publicados de unas pocas series. Aquí trataremos las se-

ries obtenidas en el nodo LTER de Aigüestortes en los Pirineos (Camarero y Aniz 2010; Camarero y Catalan 2012), en la estación de La Castanya en el Montseny (Avila y Rodà 2002; Avila y Rodà 2012) y en las estaciones de la XPVCA (Avila et al. 2010).

En Aigüestortes, se construyó una serie de datos DG para el periodo comprendido entre 1997 y 2008 uniendo las medidas de tres puntos de muestreo (lago Redó, lago Llebre y estación del CRAM) en una única serie (Camarero y Aniz 2010). Las tendencias se analizaron mediante el test de Mann-Kendall sobre los valores anuales, tanto de concentración como de deposición, y se aplicó una corrección para eliminar el efecto de la precipitación y así destacar las tendencias debidas a los cambios en la composición atmosférica. Los resultados indicaron que SO_4^{2-} y NH_4^+ no presentaban una tendencia significativa ni en concentraciones ni en deposición, mientras que NO_3^- tenía una tendencia al aumento tanto en concentraciones como en deposición (Camarero y Aniz 2010).

La variación de las concentraciones en la deposición húmeda de la XPVCA (estaciones de Begur, Sort, La Sènia, Santa Maria de Palautordera) fue analizada por Avila et al. (2010) para el periodo 1995-2007, periodo similar al de Aigüestortes. Los cambios temporales en las concentraciones se analizaron mediante una regresión múltiple que incluía el efecto de la precipitación y consideraba además un ciclo estacional modelado mediante una función sinusoidal. Las concentraciones de SO_4^{2-} disminuyeron en Santa Maria de Palautordera, pero no mostraron cambios significativos en las demás estaciones. Las concentraciones de NH_4^+ disminuyeron significativamente en todas las estaciones excepto en La Sènia. En cambio, las concentraciones de NO_3^- aumentaron significativamente en todas las estaciones (Avila et al. 2010). La variación de las concentraciones en La Castanya (Montseny) durante este mismo periodo presentó tendencias significativas a la disminución de las concentraciones de SO_4^{2-} y aumento de las de NO_3^- , mientras que la variación de la concentración de NH_4^+ no fue significativa.

Así pues, para el periodo que va desde mediados de los años noventa hasta el año 2008 se observan disminuciones significativas de la concentración de SO_4^{2-} en la zona central de Catalunya (Montseny, Santa Maria de Palautordera), pero no en el resto de estaciones (Aigüestortes, Sort, Begur, La Sènia). Un registro de la química de la lluvia de más de 30 años (del 1983 a la actualidad) en la estación de La Castanya (Montseny) indica una fuerte disminución de las concentraciones y deposición de SO_4^{2-} , con una tasa de reducción del 2% anual, y una fuerte correlación entre las concentraciones de SO_4^{2-} en la precipitación de esta localidad con las

Tabla 3. Cambios en las emisiones de NO_2 (según inventario español reportado al CEIP de EMEP), en estaciones de monitorización de la calidad del aire (NO_2 monit), y NO_2 derivado de la densidad de la columna (NO_2 VCD monit), en las concentraciones NO_3^- en la deposición global (NO_3^- DG), y en los flujos de deposición en La Castanya (NO_3^- -N dep).

Table 3. Changes in NO_2 emissions (according to the Spanish inventory reported to CEIP of EMEP), in air quality monitoring stations (NO_2 monit), and derived from column density (NO_2 VCD monit), in bulk deposition concentrations (NO_3^- DG) and in deposition (NO_3^- -N dep) at La Castanya site.

	NO2 EMEP	NO2 monit*	NO2 VCD monit*	NO3- DG LC	NO3--N dep LC	Precipitación LC
Unidades	Gg 106	≈g m-3	molec cm-2	≈eq L-1	kg ha-1 a-1	mm a-1
1983	1042			16.8	2.44	1040
2004	1437			30	3.67	875
% cambio	37.9			78.6	50.4	-15.9
% cambio anual (n=22)	1.72			3.57	2.29	-0.72
2005	1421	49	3.8	35	2.5	518
2012	920	32	3.0	20.9	2.6	890
% cambio	-35.3	-34.7	-20.3	-40.3	2.4	71.8
% cambio anual (n=8)	-4.41	-4.34	-2.53	-5.04	0.30	8.98

* según datos de Cuevas et al. (2014)

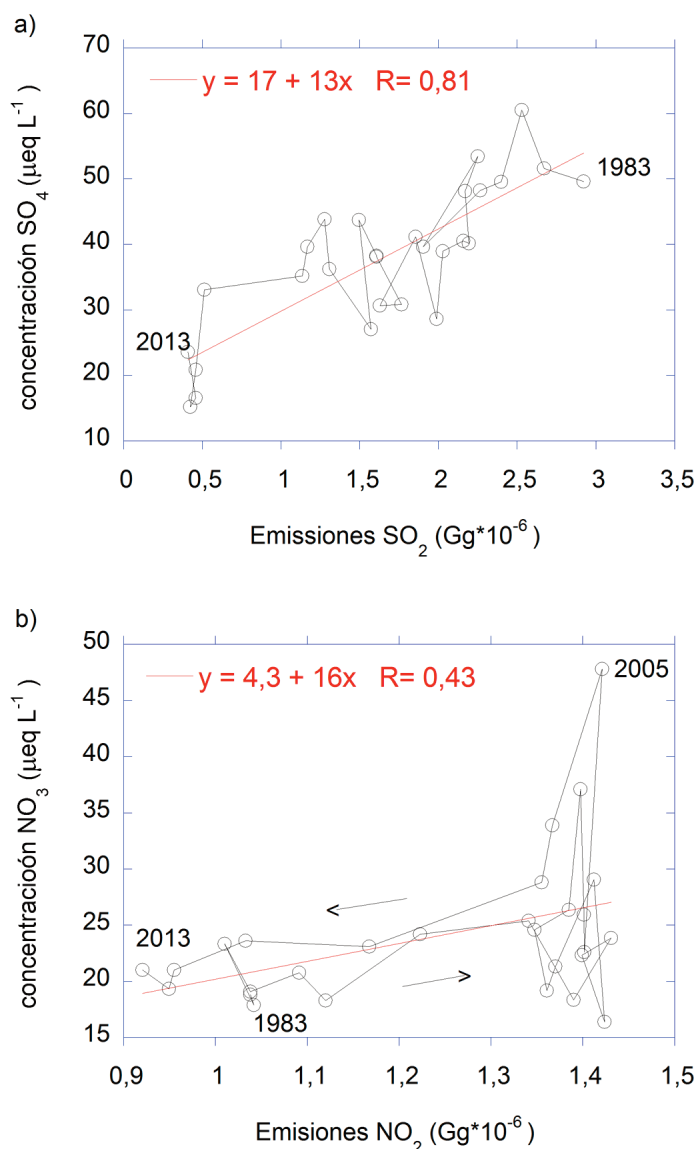


Figura 3. Relación entre las emisiones anuales según el inventario español reportado a EMEP y las concentraciones medias ponderadas anuales en la deposición global de La Castanya (Montseny). a) emisiones de SO_2 en España y concentraciones de SO_4 en la deposición global; b) emisiones de NO_2 en España y concentraciones de NO_3 en la deposición global.

Figure 3. Relationship between annual emissions according to the Spanish inventory reported to EMEP and the annual mean weighted concentrations in global deposition at La Castanya (Montseny). a) Spanish SO_2 emissions and SO_4 concentrations in bulk deposition; b) Spanish NO_2 emissions and NO_3 concentrations in the bulk deposition.

emisiones de SO_2 de España (Fig. 3a) y de los países circundantes (Francia, Italia y Portugal; Spearman R entre 0.82 y 0.85; Aguiillaume et al. 2016). Sin embargo, como se ha indicado, esta pauta podría no ser representativa para otras zonas de Catalunya.

Referente a las concentraciones de NO_3^- , se observa una coincidencia al aumento en todas las localidades de la XPVCA en el periodo 1995 y 2008. Las emisiones de NO_2 españolas aumentaron significativamente desde 1980 hasta 2005, año en que se revirtió esta tendencia (Cuevas et al. 2014; Aguiillaume et al. 2016). Las concentraciones de NO_3^- en la DG de La Castanya se correlacionaron significativamente con las emisiones españolas (Spearman $\rho = 0.66$; $p < 0.0001$), pero no con las emisiones de los países vecinos. De hecho, según un modelo de regresión múltiple, las concentraciones de NO_3^- en el Montseny vienen explicadas en un 92% por las emisiones a nivel nacional, las emisiones locales de Barcelona y la precipitación (Aguiillaume et al. 2016).

La serie de emisiones de NO_2 se puede descomponer en dos tramos delimitados por el punto de inflexión del año 2005 (Tabla 3,

Fig. 3b). En base a esta diferenciación, Aguiillaume et al. (2016) observaron una tendencia positiva y significativa al aumento de las emisiones de NO_2 ($p = 0.0002$) y las concentraciones ($p = 0.04$) y deposición ($p = 0.02$) de NO_3^- en la estación de La Castanya en el primer periodo, y una tendencia negativa significativa para emisiones de NO_2 y concentración de NO_3^- ($p = 0.011$ y 0.05 respectivamente), aunque no para su deposición ($p = 0.15$) en el periodo posterior. Como se ha mencionado, la deposición se obtiene mediante el producto de las concentraciones medias anuales por la cantidad de precipitación. Dado que ésta última aumentó en el periodo reciente (incremento de 9% anual; Tabla 3), la deposición también aumentó en una pauta opuesta a la de disminución de las concentraciones. En la Tabla 3 se muestran los valores de emisión de NO_2 (según distintos métodos de medida), las concentraciones y la deposición en el periodo inicial de incremento de las emisiones y el periodo reciente de disminución a partir de 2005. Se observan unas tasas de disminución del 4% anual en las emisiones tanto de las reportadas por el gobierno español al centro de datos de EMEP como en las medidas en 5 estaciones de monitoreo situadas en ciudades españolas (Barcelona, Bilbao, Madrid, Sevilla y Valencia; datos extraídos de Cuevas et al. 2014). La tasa de disminución anual de las concentraciones de NO_3^- en la lluvia muestreada en el Montseny es parecida (5% anual) a la de las emisiones.

En cuanto al NH_4^+ , las emisiones a nivel español han aumentado desde 1980, aunque muestran una estabilización a partir de 2005 (Aguiillaume et al. 2016). A diferencia de las concentraciones de SO_4^{2-} y el NO_3^- , las concentraciones de NH_4^+ en Montseny y Aiguestortes y en la mayoría de las estaciones de la XPVCA (todas excepto Santa Maria de Palautordera) no presentan una correlación significativa con las emisiones españolas ni una pauta temporal significativa de aumento o disminución. Esta falta de correlación entre concentraciones de NH_4^+ y emisiones nacionales de NH_3 puede ser debida a que la formación de aerosoles de NH_4^+ en la atmósfera (aerosoles que luego serán incorporados a la lluvia como núcleos de condensación o adquiridos por impacto durante la caída de las gotas) se vea afectada por dos procesos que varían de forma inversa: 1) el incremento de las emisiones de NH_3 y 2) la disminución de las emisiones de precursores (SO_2 y NO_2) de los aerosoles de nitrato y sulfato amónico. Además, la disminución del nitrato y sulfato amónico atmosférico provoca un aumento de la relación $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, lo que tiene implicaciones en el tiempo de residencia en la atmósfera de los compuestos reducidos de N: el NH_3 se deposita en seco y en un radio cercano a las fuentes de emisión, mientras que el NH_4^+ , que forma parte de los aerosoles sulfato y nitrato amónico, viaja a larga distancia y tiende a depositarse en forma húmeda. Así pues, la disminución de las emisiones de los óxidos de azufre y nitrógeno tiene implicaciones en el tiempo de residencia, la distancia y el modo de deposición de NH_3 y NH_4^+ que deben tenerse en consideración.

Tendencias en el polvo africano

La Península Ibérica, situada en el vértice sur-oeste del continente europeo, está influenciada por masas de aire de contrastadas procedencias y características químicas (Avila y Alarcón 1999). Basado en el análisis de las retrotrayectorias que llegan al NE de la Península Ibérica, distintos investigadores han definido los grupos principales de procedencias (Camarero y Catalan 1993; Escudero et al. 2007; Calvo et al. 2012; Izquierdo et al. 2012a). Aunque se pueden hacer clasificaciones más detalladas, las procedencias principales se pueden agrupar en 5 principales flujos de aire: 1) europeos o del norte, 2) del Océano Atlántico, 3) del Mediterráneo, 4) del norte de África, o 5) de recirculación de masas de aire sobre la península ibérica.

Moulin et al. (1997) describieron una tendencia al aumento de los eventos africanos en el sur de Europa que se relacionó con el fenómeno de variabilidad climática definida por la NAO (North Atlantic Oscillation). Este patrón climático ejerce un fuerte impacto en el clima del hemisferio norte y es particularmente potente en los meses de invierno. Por ello, se ha definido un índice promediando los va-

lores de diciembre, enero, febrero y marzo (NAO_{dgfm} ; Hurrell 1995). Valores positivos del índice NAO_{dgfm} se asocian a un desplazamiento hacia el norte de los vientos del oeste (westerlies) lo que produce inviernos más húmedos y templados en el norte y centro de Europa y una mayor aridez en el sur de Europa y Norte de África (Hurrell 1995), lo que a priori debería favorecer un mayor levantamiento y desplazamiento de polvo africano. En cambio, valores negativos de este índice se asocian a una mayor precipitación en el Mediterráneo y el Norte de África puesto que los ciclones del Atlántico se desplazan hacia latitudes más bajas (Rodó et al. 1999). Así pues, se esperaría que en los años con índices positivos de la NAO_{dgfm} se diera un mayor aporte de polvo africano en el sur de Europa debido a las condiciones de mayor sequía, mientras que las condiciones más húmedas en la fase negativa del NAO_{dgfm} no propiciarían el levantamiento de polvo a la atmósfera. Sin embargo, en estudios previos para una serie de 16 años no se pudo demostrar esta relación (Avila y Rodó 2002) así como tampoco con la elongación de la serie para un periodo de 33 años (1983-2015), a pesar de que se apreciaba una tendencia a la disminución de ambas variables (Fig. 4).

En un estudio del transporte atmosférico en el Montseny, las retrotrayectorias procedentes del Norte de África representaron el 23% de las retrotrayectorias diarias y el 30% de los días con lluvia en esta localidad (Izquierdo et al. 2012a). Las procedencias africanas contabilizaron el porcentaje más elevado de días de lluvia, por encima del grupo de retrotrayectorias procedentes del Atlántico (27% de los eventos lluviosos), de los regionales (25%) y los europeos (18%).

En la región Mediterránea se ha visto que la lluvia procedente del Norte de África a menudo presenta una composición química claramente diferenciada respecto a la de otras procedencias, debido a la incorporación de polvo mineral de las zonas desérticas de África. La disolución de este material confiere a la lluvia una elevada alcalinidad y una alta concentración de cationes básicos y fósforo (Loye-Pilot et al. 1986; Avila y Alarcón 2003; Izquierdo et al. 2012b). Así pues, los eventos africanos tienen un papel especialmente relevante en la composición química atmosférica y en los flujos de deposición de nutrientes a los ecosistemas. En cuanto al N, el análisis de las retrotrayectorias muestra que los flujos procedentes del sur (normalmente asociados a polvo africano) tienen unas concentraciones parecidas a las de otras procedencias. Sin embargo, al aportar los flujos meridionales una mayor precipitación, son éstos los que más contribuye a la deposición de N (~ 40% de la deposición total anual, tanto en la deposición de NO_3-N como de NH_4-N ; Fig. 5).

El material original derivado del polvo del desierto en principio no contiene NO_3^- y éste se adquiriría durante el desplazamiento de las masas de aire sobre zonas más industrializadas por reacción del polvo mineral, rico en carbonatos, con el ácido nítrico. Este ácido se forma por complejas reacciones a partir de los óxidos de nitrógeno y suele ser abundante en regiones urbanas e industriales donde contribuye al smog fotoquímico (Bytnerowicz et al. 1998). La reacción con el polvo africano se puede expresar:



Así pues, el polvo africano neutralizaría la acidez atmosférica y se formarían partículas de polvo con recubrimiento de nitrato (Song y Carmichael 2001). Asimismo, se ha observado que los óxidos minerales proporcionan una superficie con sitios activos para la cristalización de un recubrimiento con NH_4NO_3 (Noble y Prather 1996). Así pues, el polvo mineral africano actuaría como un vector de captación, transporte y deposición de contaminantes nitrogenados emitidos en África o que se adquieren en el trayecto de las masas de aire entre África y la península Ibérica. Se ha demostrado recientemente que la reciente industrialización del Norte de África, con la instalación de refinerías de petróleo, la construcción de plantas de generación de energía y de la industria de fertilizantes en Marruecos, Argelia y Túnez afecta de modo importante la calidad del aire de las regiones circundantes, particularmente la península ibérica (Rodríguez et al. 2011).

Figura 4. Tendencias deposición de polvo africano y de la NAO (índice de invierno) en una estación del NE España (La Castanya; Montseny).

Figure 4. Trends of African dust deposition and NAO (winter index) at a NE Spain site (La Castanya; Montseny)

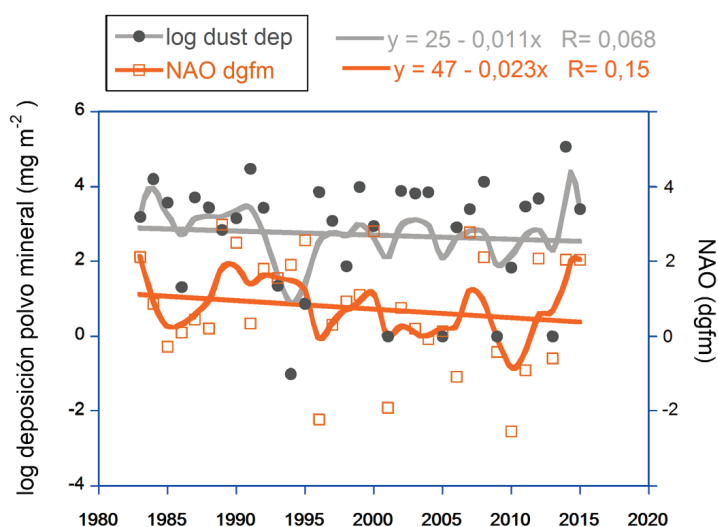
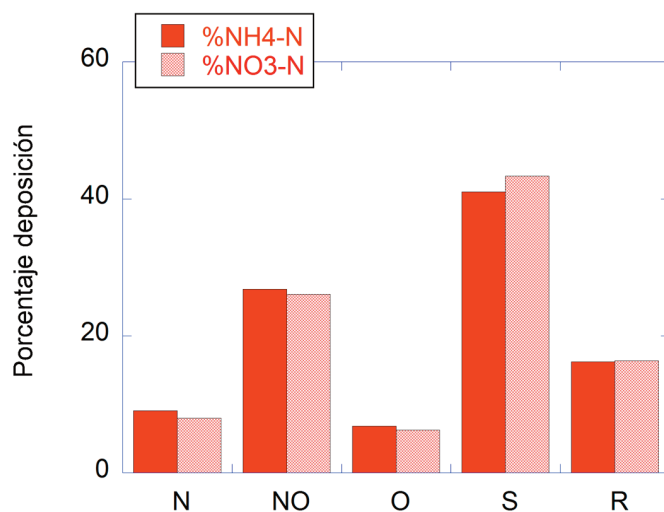


Figura 5. Contribución (en %) de las distintas procedencias a la deposición anual de N en La Castanya (Montseny), en las formas de NH_4-N y NO_3-N . Procedencias: N = norte; NO = noroeste; O = oeste; S = sur; R = regional.

Figure 5. Contribution (in %) of different provenances to annual N deposition at La Castanya (Montseny), in NH_4-N and NO_3-N forms. Origin: N = north; NO = northwest, O = west; S = south; R = regional.



Corolario

La poca similitud en las tendencias de variación entre algunas de las estaciones analizadas refleja la complejidad de la relación entre las emisiones, la concentración del aire y la deposición. Ello es debido a que la deposición atmosférica viene regida por: (1) la variación de las condiciones meteorológicas, y de la lluvia en particular, (2) la interacción química entre los distintos contaminantes en la atmósfera y (3) las pautas de transporte atmosférico. La orografía compleja que caracteriza la península Ibérica añade un elemento de variación adicional a los factores mencionados.

Se dispone de mucha información adicional sobre la composición química de la precipitación procedente de los registros de larga duración de las estaciones de la red EMEP y ICP-Forests en el territorio nacional. Sin embargo, y que nosotros tengamos conocimiento, no se ha elaborado un análisis de los resultados de la monitorización.

Vista la variabilidad de respuestas a escala regional, el análisis de las tendencias en estaciones repartidas por todo el territorio nacional podría ser de gran interés para determinar las respuestas ambientales a las reducciones de las emisiones y así poder determinar a una escala peninsular: 1) el éxito de las medidas en la reducción de las emisiones, y 2) investigar el impacto de la deposición en la estabilidad y funcionamiento de los distintos tipos de bosque de la península.

Agradecimientos

Agradecemos a Raúl Ochoa-Hueso la invitación de colaborar en esta Monografía, a Miguel Escudero la aportación de información, y a dos revisores anónimos sus comentarios. La investigación de las autoras ha recibido fondos del Plan Nacional (CGL2005-07543-CLL; CGL2009-13188-C03-01, MONTES-Consolider CSD-2008-00040) y el soporte del Departament de Territori i Sostenibilitat de la Generalitat de Catalunya. Laura Aguiillaume ha recibido una ayuda del Ministerio de Ciencia e Innovación (BES-2010-033274).

Referencias

- Aguiillaume, L., Rodrigo, A., Avila, A. 2016. Long-term effects of changing atmospheric pollution on throughfall, bulk deposition and streamwaters in a Mediterranean forest. *Science of the Total Environment* 544, 919-928.
- Aguiillaume, L., Izquierda-Rojano, S., García-Gómez, H., Elustondo, D., Santamaría, J.N., Alonso, R., Avila, A. 2017. Dry deposition and canopy uptake in a Mediterranean holm.oak forest estimated with a canopy budget model: a focus on N estimations. *Atmospheric Environment* 152, 191-200.
- Avila, A., Alarcón, M. 1999. Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in NE Spain. *Atmospheric Environment* 33, 1663-1677.
- Avila, A., Alarcón, M. 2003. Precipitation chemistry at a rural Mediterranean site: Between anthropogenic pollution and natural emissions. *Journal of Geophysical Research- Atmospheres* 108 (D9).
- Avila, A., Rodà, F. 2002. Assessing decadal changes in rainwater alkalinity at a rural Mediterranean site in the Montseny Mountains (NE Spain). *Atmospheric Environment* 36, 2881-2890.
- Avila A, Rodà F. 2012. Changes in atmospheric deposition and streamwater chemistry over 25years in undisturbed catchments in a Mediterranean mountain environment. *Science of the Total Environment* 434, 18-27.
- Avila, A., Alarcón, M., Queralt, I. 1998. The chemical composition of dust transported in red rains—its contribution to the biogeochemical cycle of a holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment* 32, 179-191.
- Avila, A., Molowny-Horas, R., Gimeno, B.S., Peñuelas, J. 2010. Analysis of decadal time series in wet N concentrations at five rural sites in NE Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 207, 123-138.
- Bellot, J., Avila, A., Rodrigo, A. 1999. Throughfall and stemflow. En: F. Rodà, J. Retana, C.A. Gracia, J. Bellot (eds.). *Ecology of Mediterranean Evergreen Oak Forests*, pp. 209-222. Springer.
- Boyce, R.L., Friedland, A.J., Chamberlain, C.P., Poulson, S.R. 1996. Direct canopy nitrogen uptake from ¹⁵N-labeled wet deposition by mature red spruce. *Canadian Journal of Forest Research* 26, 1539-1547.
- Bytnerowicz, A., Percy, K., Riechers, G., Padgett, P., Krywult, M. 1998. Nitric acid vapor effects on forest trees—deposition and cuticular changes. *Chemosphere* 36, 697-702.
- Calvo, A.I., Olmo, F.J., Lyamani, H., Alados-Arboledas, L., Castro, A., Fernández-Raga, M., Fraile, R. 2010. Chemical composition of wet precipitation at the background EMEP station in Vézinar (Granada, Spain) (2002–2006). *Atmospheric Research* 96, 408-420.
- Calvo, A.I., Pont, V., Olmo, F.J., Castro, A., Alados-Arboledas, L., Vicente, A.M. et al. 2012. Air masses and weather types: a useful tool for characterizing precipitation chemistry and wet deposition. *Aerosol and Air Quality Research* 12, 856-878.
- Camarero, L., Aniz, M. 2010. El sistema de seguimiento de las aguas en el nodo LTER-Aigüestortes: tendencias e indicadores de los impactos de la deposición atmosférica de N y S. *Ecosistemas* 19, 24-41.
- Camarero, L., Catalan, J. 1993. Chemistry of bulk precipitation in the central and eastern Pyrenees, northeast Spain. *Atmospheric Environment* 27, 83-94.
- Camarero, L., Catalan, J. 2012. Atmospheric phosphorus deposition may cause lakes to revert from phosphorus limitation back to nitrogen limitation. *Nature Communications* 3, 1118.
- Cuevas, C. A., Notario, A., Adame, J.A., Hilboll, A., Richter, A., Burrows, J. P., Saiz-Lopez, A. 2014. Evolution of NO₂ levels in Spain from 1996 to 2012. *Scientific Reports* 4, 5887.
- Dentener, F., Drevet, J., Lamarque, J.F. et al. 2006. Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: a multimodel evaluation. *Global Biogeochemical Cycles* 20, GB4003.
- Erismán, J.W., Möls, H., Fonteijn, P., Gensenbroek, M., Draaijers, G., Bleeker, A., van den Veen D. 2003. Field intercomparison of precipitation measurements performed within the framework of the Pan European Monitoring Program of EU/ICP-Forest. *Environmental Pollution* 125, 139-155.
- Escarré, A., Carratalá, A., Avila, A., Bellot, J., Piñol, J., Milán, M. 1999. Precipitation chemistry and air pollution. En: F. Rodà, J. Retana, C.A. Gracia, J. Bellot (eds.). *Ecology of Mediterranean Evergreen Oak Forests*, pp. 195-208. Springer.
- Escudero, M., Querol, X., Avila, A., Cuevas, E. 2007. Origin of the exceedances of the European daily PM limit value in regional background areas of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 730-744.
- Fagerli, H., Aas, W. 2008. Trends of nitrogen in air and precipitation: Model results and observations at EMEP sites in Europe, 1980–2003. *Environmental Pollution* 154, 448-461.
- Ferretti, M., Marchetto, A., Arisci, S., Bussotti, F., Calderisi, M., Carnicelli, S. et al. 2014. On the tracks of Nitrogen deposition effects on temperate forests at their southern European range—an observational study from Italy. *Global Change Biology* 20, 3423-3438.
- Flechard, C.R., Nemitz, E., Smith, R.I., Fowler, D., Vermeulen, A.T., Bleeker, A. et al. 2011. Dry deposition of reactive nitrogen to European ecosystems: a comparison of inferential models across the NitroEurope network. *Atmospheric Chemistry and Physics* 11, 2703-2728.
- Fowler, D., O'Donoghue, M., Muller, J.B.A., Smith, R. I., Dragosits, U., Skiba, U. et al. 2005. A chronology of nitrogen deposition in the UK between 1900 and 2000. *Water, Air, and Soil Pollution* 4, 9-23.
- Fowler, D., Smith, R., Muller, J., Cape, J.N., Sutton, M., Erismán, J.W., et al. 2007. Long term trends in sulphur and nitrogen deposition in Europe and the cause of non-linearities. *Water, Air, and Soil Pollution* 7, 41-47.
- Gallagher, M.W., Beswick, K.M., Duyzer, J., Westrate, H., Choularton, T.W., Hummelshøj, P. 1997. Measurements of aerosol fluxes to Spaulder forest using a micrometeorological technique. *Atmospheric Environment* 31, 359-373.
- Galloway, J.N., Likens, G.E., Edgerton E.S. 1976. Acid precipitation in the northeastern United States: pH and acidity. *Science* 12, 722-724.
- Galloway, J.N., Townsend, A.R., Erismán, J.W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J.R. et al. 2008. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. *Science* 320, 889-892.
- García-Gómez, H. 2016. Atmospheric concentration and deposition of reactive nitrogen in Spanish forests of *Quercus ilex*. PhD Dissertation. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid, España. 180 pp.
- González-Arias, A., de Arano, I.M., Bárcena-Ruiz, M.J., Besga, G., Onaindia, M. 2006. Origin of atmospheric deposition and canopy buffering capacity in stands of radiata pine and pedunculate oak in the Basque Country. *Forest Ecology and Management* 229, 268-284.
- Gruber, N., Galloway, J.N. 2008. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature* 451, 293-296.
- Hurrell, J.W. 1995. Decadal trends in the North Atlantic oscillations: Regional Temperature and Precipitation. *Science* 269, 676.
- ICP-Forests 2010. *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*. UNECE ICP Forests Programme Coordinating Centre, Hamburgo, Alemania.
- Ignatova, N., Dambrine, É. 2000. Canopy uptake of N deposition in spruce (*Picea abies* L. Karst) stands. *Annals of Forest Science* 57, 113-120.
- Izquierdo, R., Avila, A. 2012. Comparison of collection methods to determine atmospheric deposition in a rural Mediterranean site (NE Spain). *Journal Atmospheric Science* 69, 351-368.
- Izquierdo, R., Avila, A., Alarcón, M. 2012a. Trajectory statistical analysis of atmospheric transport patterns and trends in precipitation chemistry of a rural site in NE Spain in 1984–2009. *Atmospheric Environment* 61, 400-408.

- Izquierdo, R., Benítez-Nelson C., Masqué, P., Castillo, S., Alastuey, A., Avila, A. 2012b. Atmospheric phosphorus deposition in a near-coastal rural site in the NE Iberian Peninsula and its role in marine productivity. *Atmospheric Environment* 49, 361-370.
- Izquieta-Rojano, S., García-Gómez, H., Aguiillaume, L., Santamaría, J. M., Tang, Y.S., Santamaría, C. et al. 2016. Throughfall and bulk deposition of dissolved organic nitrogen to holm oak forests in the Iberian Peninsula: Flux estimation and identification of potential sources. *Environmental Pollution* 210, 104-112.
- Konovalov, I., Beekmann, M., Burrows, J., Richter, A. 2008. Satellite measurement based estimates of decadal changes in European nitrogen oxides emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 2623-2641.
- Lequy, É., Conil, S., Turpault, M. P. 2012. Impacts of Aeolian dust deposition on European forest sustainability: a review. *Forest Ecology and Management* 267, 240-252.
- Löbblad, G., Tarrasón, L., Tørseth, K., Dutchak, S. 2004. *EMEP assessment Part I: European Perspective*. Norwegian Meteorological Institute. Oslo, Noruega.
- Lovett G., Lindberg S. 1984. Dry deposition and canopy exchange in a mixed oak forest as determined by analysis of throughfall. *Journal of Applied Ecology* 21, 1013-1027.
- Loye-Pilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, J. 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature* 321, 427-428.
- Magnani, F., Mencuccini, M., Borghetti, M., Berbigier, P., Berninger, F., Delzon, S. et al. 2007. The human footprint in the carbon cycle of temperate and boreal forests. *Nature* 447, 849-851.
- Marchetto, A., Rogora, M., Arisci, S. 2013. Trend analysis of atmospheric deposition data: a comparison of statistical approaches. *Atmospheric Environment* 64, 95-102.
- Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M.L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U. et al. 2009. Atmospheric composition change e global and regional air quality. *Atmospheric Environment* 43, 5268-5350.
- Morales-Baquero, R., Pulido-Villena, E., Reche, I. 2006. Atmospheric inputs of phosphorus and nitrogen to the southwest Mediterranean region: Biogeochemical responses of high mountain lakes. *Limnology and Oceanography* 51, 830-837.
- Morales-Baquero, R., Pulido-Villena, E., Reche, I. 2013. Chemical signature of Saharan dust on dry and wet atmospheric deposition in the southwestern Mediterranean region. *Tellus B* 65 18720, <http://dx.doi.org/10.3402/tellusb.v65i0.18720>.
- Moreda-Piñeiro, J., Alonso-Rodríguez, E., Moscoso-Pérez, C. et al. 2014. Influence of marine, terrestrial and anthropogenic sources on ionic and metallic composition of rainwater at a suburban site (northwest coast of Spain). *Atmospheric Environment* 88, 30-38.
- Moreno, G., Gallardo, J., Bussotti, F. 2001. Canopy modification of atmospheric deposition in oligotrophic Quercus pyrenaica forests of an unpolluted region (central-western Spain). *Forest Ecology and Management* 149, 47-60.
- Moulin, C., Lambert, C.E., Dulac, F., Dayan, U. 1997. Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation. *Nature* 387, 691-694.
- Noble, C.A., Parther, K.A. 1996. Real-time measurement of correlated size and composition profiles of individual atmospheric aerosol particles. *Environmental Science and Technology* 30, 2667-2680.
- Okin, G.S., Mahowald, N., Chadwick, O.A., Artaxo, P. 2004. Impact of desert dust on the biogeochemistry of phosphorus in terrestrial ecosystems. *Global Biogeochemical Cycles* 18, GB2005.
- Parker, G.G. 1983. Throughfall and stemflow in the forest nutrient cycle. *Advances in Ecological Research* 13, 57-133.
- Pascaud, A., Sauvage, S., Coddeville, P., Nicolas, M., Croisé, L., Mezdoor, A., Probst, A. 2016. Contrasted spatial and long-term trends in precipitation chemistry and deposition fluxes at rural stations in France. *Atmospheric Environment*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.05.019>.
- Peñuelas, J., Sardans, J., Rivas-Ubach, A., Janssens, I. A. 2012. The human-induced imbalance between C, N and P in Earth's life system. *Global Change Biology* 18, 3-6.
- Puig, R., Avila, A., Soler, A. 2008. Sulphur isotopes as tracers of the influence of a coal-fired power plant on a Scots pine forest in Catalonia (NE Spain). *Atmospheric Environment* 42, 733-745.
- Puxbaum, H., Simeonov, V., Kalina, M., Tsakovski, S., Löffler, H., Heimbürger, G. et al. 2002. Long-term assessment of the wet precipitation chemistry in Austria (1984–1999). *Chemosphere* 48, 733-747.
- Reis, S., Pinder, R.W., Zhang, M., Lijie, G., Sutton, M.A. 2009. Reactive nitrogen in atmospheric emission inventories. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 7657-7677.
- Rodà, F., Avila, A., Rodrigo, A. 2002. Nitrogen deposition in Mediterranean forests. *Environmental Pollution* 118, 205-213.
- Rodó, X., Baert, E., Comín, F.A. 1997. Variation in seasonal rainfall in Southern Europe during the present century: relationships with the North Atlantic Oscillation and the El Niño Southern Oscillation. *Climatic Dynamics* 13, 275-287.
- Rodríguez, S., Alastuey, A., Alonso-Pérez, S., Querol X., Cuevas, E., Abreu-Afonso, J., Viana, M., Pandolfi, M. de la Rosa J. 2011. Transport of desert dust mixed with North African industrial pollutants in the subtropical Saharan Air Layer. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 11, 8841-8892.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O. 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 35, 2433-2447.
- Rogora, M., Mosello, R., Arisci, S., Brizzio, M.C., Barbieri, A., Balestrini, R. et al. 2006. An overview of atmospheric deposition chemistry over the Alps: present status and long-term trends. *Hydrobiologia* 562, 17-40.
- Sanz, M.J., Carratalá, A., Gimeno, C., Millán, M.M. 2002. Atmospheric nitrogen deposition on the east coast of Spain: relevance of dry deposition in semi-arid Mediterranean regions. *Environmental Pollution* 118, 259-272.
- Skjelkvåle B, Stoddard J, Jeffries D, Tørseth K, Høgåsen T, Bowman J, et al. 2005. Regional scale evidence for improvements in surface water chemistry 1990–2001. *Environmental Pollution* 137, 165-176.
- Smith, S.J., Pitcher, H., Wigley, T.M.L. 2001. Global and regional anthropogenic sulfur dioxide emissions. *Glob. Planet. Change* 29, 99-119.
- Song, C.H., Carmichael, G.R. 2001. Gas-Particle partitioning of nitric acid modulated by alkaline aerosol. *Journal Atmospheric Chemistry* 40, 1-22.
- Staelens J., Houle D., De Schrijver A., Neirynck J., Verheyen K. 2008. Calculating dry deposition and canopy exchange with the canopy budget model: review of assumptions and application to two deciduous forests. *Water, Air and Soil Pollution* 191, 149-169.
- Stevens, C.J., Manning, P., Van den Berg, L.J., De Graaf, M.C., Wamelink, G.W., Boxman, A.W. et al. 2011. Ecosystem responses to reduced and oxidised nitrogen inputs in European terrestrial habitats. *Environmental Pollution* 159, 665-676.
- Stoddard, J.L., Jeffries, D., Lükewille, A., Clair, T., Dillon, P., Driscoll, C., et al. 1999. Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe. *Nature* 401, 575-578.
- Thimonier, A., Schmitt, M., Waldner, P., Rihm, B. 2005. Atmospheric deposition on long-term forest ecosystem research (LWF) plots. *Environmental Monitoring and Assessment* 104, 81-118.
- Tørseth, K., Aas, W., Breivik, K., Fjærraa, A. M., Fiebig, M., Hjellbrekke, A. G. et al. 2012. Introduction to the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) and observed atmospheric composition change during 1972–2009. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 5447-5481.
- Vitousek, P.M., Aber, J.D., Howarth, R.W., Likens, G.E., Matson, P.A., Schindler, D.W., et al. 1997. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications* 7, 737-750.
- Waldner, P., Marchetto, A., Thimonier, A., Schmitt, M., Rogora, M., Granke, O. et al. 2014. Detection of temporal trends in atmospheric deposition of inorganic nitrogen and sulphate to forests in Europe. *Atmospheric Environment* 95, 363-374.
- Wesely, M.L., Hicks, B.B. 2000. A review of the current status of knowledge on dry deposition. *Atmospheric Environment* 34, 2261-2282.
- Wyers, G.P., Duyzer, J.H. 1997. Micrometeorological measurement of the dry deposition flux of sulphate and nitrate aerosols to coniferous forest. *Atmospheric Environment* 31, 333-343.
- Vangelova E.I., Benham, S., Pitman, R., Moffat, A.J., Broadmeadow, M., Nisbet, T., Durrant, D., Barsoum, N., Wilkinson, M., Bocheau, F., Hutchings, T., Broadmeadow, S., Crow, P., Taylor, P., Durrant Houston, T. 2010. Chemical fluxes in time through forest ecosystems in the UK- Soil response to pollution recovery. *Environmental Pollution* 158, 1857-1869.