

## Aportes continentales de nutrientes y su posible influencia sobre las relaciones estequiométricas (DIN:P:Si) en las aguas del noreste del Mediterráneo español (Mar Catalán)

### Continental runoff of nutrients and their possible influence over stoichiometric ratios (DIN:P:Si) in the northeastern Mediterranean waters of Spain (Catalan Sea)

Aramis Olivos Ortiz<sup>1</sup>  
Mercedes Masó Agustina<sup>2</sup>  
Jordi Camp Sancho<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Centro Universitario de Investigaciones Oceanológicas (CEUNIVO)  
Universidad de Colima  
Apartado postal No. 30  
Santiago- Manzanillo C.P. 28860, Colima, México  
E-mail: aolivos@cgic.ucol.mx

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias del Mar CMIMA-CSIC  
Paseo marítimo de la Barceloneta No. 37-49  
Barcelona C.P. 08003, España

*Recibido en febrero de 2002; aceptado en septiembre de 2002*

#### Resumen

La zona costera del Noreste del Mediterráneo (Mar Catalán) se dividió a lo largo (Norte, Centro y Sur) y ancho (campos Costero, Medio y Lejano) para ver la influencia de las descargas de agua continental sobre las relaciones estequiométricas Nitrógeno Inorgánico Disuelto (DIN):P:Si. Las razones N:P muestran que el nitrógeno actúa en un alto porcentaje como el nutriente potencialmente limitante. Este patrón es más claro en el campo medio, en más del 60% de los casos. En contraste, en el campo costero el P puede actuar como nutriente potencialmente limitante (40% aproximadamente). Un análisis de variancia de 2 vías mostró diferencias significativas entre los efectos 1 y 2 y su interacción, lo cual significa que tanto a lo largo como a lo ancho del área de estudio tanto las concentraciones como las relaciones estequiométricas fueron diferentes entre sí. Cuando los tres nutrientes (N, P y Si) son considerados, el silicato actúa como el potencialmente limitante en más del 50% de los casos, en la mayoría de los campos y zonas, con porcentajes tan altos como el 75% para el caso del campo medio central. Suponiendo que la concentración de fosfatos es la única fuente de P para el fitoplancton, se estimó la productividad primaria “potencial” de las aguas superficiales en la zona de estudio que fue de 32.6  $\mu\text{g Chl}a\text{ L}^{-1}$  para el campo costero, 4.3  $\mu\text{g Chl}a\text{ L}^{-1}$  para el campo medio y 2.2  $\mu\text{g Chl}a\text{ L}^{-1}$  para el campo lejano, las cuales son significativamente diferentes entre sí como consecuencia de la eutrofización desde la costa. Se sugiere que la descarga de nutrientes a lo largo de las aguas costeras y/o los cambios significativos en las relaciones de nutrientes inducidos por actividades antropogénicas pueden favorecer la incidencia de florecimientos dañinos de algas en algunas épocas del año a lo largo de la Costa Catalana.

*Palabras clave:* Nutrientes, aportes continentales, relaciones estequiométricas, productividad primaria, eutrofización.

#### Abstract

The coastal zone of the Northeastern Mediterranean (Catalan Sea) was divided along (North, Center and South) and across (Coastal, Middle and Far fields) to see the influence of the continental water runoff over the stoichiometric ratios Dissolved Inorganic Nitrogen (DIN):P:Si. The ratios N:P show that nitrogen acts in a great percentage as a potential limiting nutrient, pattern which is clearer in the middle field with more than 60% of the cases. In contrast, in the coastal field P could act as the potential limiting nutrient (40% approximately). A two-way ANOVA showed significant differences between effects 1 and 2 and their interaction, which means that along and across the study area the concentrations and the stoichiometric ratios were different among each other. When the three nutrients (N, P and Si) were considered, silicate acts as the potential limiting nutrient with more than 50% of the cases in most fields and zones, with percentages as high as 75% in the case of the central middle field. Assuming that the phosphate concentration is the unique source of P for the phytoplankton, we estimated that the “potential” primary productivity of the surface waters in the study zone is 32.6  $\mu\text{g Chl}a\text{ L}^{-1}$  for the coastal field, 4.3  $\mu\text{g Chl}a\text{ L}^{-1}$  for the middle field and 2.2  $\mu\text{g Chl}a\text{ L}^{-1}$  for the far field, differences due to coastal eutrophication. We suggest that the nutrient runoff

along the continental waters and/or the significant changes in the nutrient ratios induced by anthropogenic activities could favor the seasonal incidence of noxious algal blooms along the Catalan Coast.

*Key words:* Nutrients, continental runoff, stoichiometric ratios, primary productivity, eutrophication.

## Introducción

La zona costera representa una de las partes más valiosas del océano pues en ella se han asentado grandes desarrollos urbanos, industriales y comerciales, funcionando a la vez como filtro para el material que es transportado por arrastre, vía pluvial o eólica. Además de esto, la mayor parte de la población mundial vive en los 100 km más próximos a la costa (Gunnerson y French, 1996) y las descargas de estos asentamientos urbanos y agrícolas se consideran importantes entradas de nutrientes para la zona costera. Particularmente, las descargas de agua residual son consideradas la principal fuente de contaminantes de la zona costera (UNEP/FAO/WHO, 1996). Por todo esto, las alteraciones tróficas de la zona costera próxima están relacionadas con los fenómenos de eutroficación, con el incremento en la incidencia de fitoplancton dañino y con la hipoxia de las aguas de fondo (Justic, 1988; Justic *et al.*, 1995; Tuner y Rabalais, 1991).

La parte noroeste del Mar Mediterráneo soporta una alta densidad de población (100 habitantes/m de línea de costa en algunas regiones). Debido a ello, las aguas cercanas a la costa son muy susceptibles a alteraciones antropogénicas. El incremento en la incidencia de fitoplancton dañino a nivel mundial abarca al Mar Mediterráneo, donde han sido reportados florecimientos de dinoflagelados en los últimos 10 años (Garcés *et al.*, 2000). Aunque las condiciones oligotróficas del Mediterráneo hacen que la ocurrencia de estos florecimientos sean aparentemente improbables, este fenómeno se puede presentar en el mar abierto, extrapolando las características eutróficas de las aguas cercanas a la costa y generando florecimientos con mayores repercusiones. Aunque existen algunos reportes de estos florecimientos sobre la zona costera, éstos son puntuales (Maestrini y Kossut, 1981; Berdalet *et al.*, 1996; Satta *et al.*, 1996; Cebrián *et al.*, 1996) o están usualmente restringidos a estuarios o a plumas de ríos (Delgado *et al.*, 1994; Ferrier-Pagès y Rassoulzadegan, 1994), donde han sido vistos como casos únicos dentro de todo el Mediterráneo. De cualquier manera, no existen muestreos intensivos en la zona costera próxima que permitan hacer una evaluación real de este problema.

El objetivo de este trabajo es presentar un estudio exhaustivo de la estequiometría de los nutrientes inorgánicos disueltos a lo largo de 400 km de costa densamente poblada (la costa noreste de España). Se analizará esta variabilidad a lo largo y ancho de la costa, además de hacer una compilación de datos previos en el Mar Catalán a manera de referencia.

## Introduction

The coastal zone represents one of the most valuable areas of the ocean that has the influence of important human, industrial and commercial settlements and filters materials transported by rivers, wind and runoff. Moreover, most of the world population lives in the 100 km area near to the coast (Gunnerson and French, 1996). The runoff from these urban and agricultural settlements are mentioned as important nutrient sources to the coastal zone and, particularly, wastewater is considered the most important source of pollutants for this zone (UNEP/FAO/WHO, 1996). Therefore, trophic alterations of the near-coastal zone are related with eutrophication phenomena, enhancing the incidence of noxious algal blooms and bottom water hypoxia (Justic, 1988; Justic *et al.*, 1995; Tuner and Rabalais, 1991).

The NW Mediterranean supports a very dense human population (100 habitants/m of coastline in some regions), therefore, near-shore waters are very susceptible to anthropogenic alterations. The increase of noxious phytoplankton blooms worldwide also involves the NW Mediterranean, where numerous dinoflagellate blooms have been recorded in the last 10 years (Garcés *et al.*, 2000). Although the oligotrophic conditions in the Mediterranean makes the occurrence of these blooms apparently improbable, this phenomenon could occur in the open sea if the eutrophic conditions of near-shore waters extend, generating bloom events with greater repercussions. Even though some data regarding these blooms exist on the near coastal waters, they are local (Maestrini and Kossut, 1981; Berdalet *et al.*, 1996; Satta *et al.*, 1996; Cebrián *et al.*, 1996), or are usually restricted to estuaries or river plumes (Delgado *et al.*, 1994; Ferrier-Pagès and Rassoulzadegan, 1994) and are taken as unique cases in the entire Mediterranean. However, no intensive samplings exist of near coastal waters that allow for a real evaluation of the problem.

The aim of this work is to perform an extensive study of the stoichiometry of dissolved inorganic nutrients along 400 km of a densely populated coastline (the NE Spanish coast). The variability along and across the coast will be analyzed. In addition, a compilation of previous data in the Catalan Sea is included as reference.

## Materials and methods

### Sampling stations

A sampling program of the near-shore waters of the North-east Spanish coast (Catalonia), namely Coastal Field (CF), began in 1994 in order to know its water quality. This program consisted in two annual cycles from July 1994 to September

## Materiales y métodos

### Estaciones de muestreo

El programa de muestreo inició en la zona noreste de España (Cataluña) en 1994 con el fin de conocer la calidad de las aguas costeras. Esta zona se nombró Campo Costero (CC) y el muestreo consistió en 2 ciclos anuales de julio de 1994 a septiembre de 1995 y de enero a diciembre de 1997. Las muestras fueron colectadas mensualmente entre 1 y 5 m de profundidad, en 62 estaciones a lo largo de 400 km de costa, considerando descargas de ríos y de agua residual, áreas de alta densidad poblacional y áreas donde “*a priori*” no existía una influencia antropogénica. Como referencia, y de manera arbitraria, fueron considerados el Campo Medio (CM), hasta 2,000 m de la costa y con 40 puntos de muestreo y el Campo Lejano (CL), con 20 puntos de muestreo entre 2,000 y 5,000 m de la costa. Las muestras tomadas en el verano de 1996 y 1997 en estos campos fueron superficiales (fig. 1).

### Análisis químicos

La concentración de nutrientes se determinó para nitrógeno inorgánico disuelto (DIN =  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NH}_4$ ), fosfatos ( $\text{PO}_4$ ) y silicatos ( $\text{SiO}_2$ ), de acuerdo a los métodos descritos por Grasshoff *et al.* (1983) con modificaciones mínimas para el uso de un autoanalizador de flujo segmentado Alliance Evolution

1995 and from January to December, 1997. Samples were collected monthly between 1 and 1.5 m depth in 61 stations chosen along a 400-km coastline considering river and wastewater outlets, highly-populated areas and areas without any “*a priori*” anthropogenic influence. As reference, surface water samples were taken at 40 spots arbitrarily defined in the Middle Field (MF), considered 2,000 m far from the coast and at 20 more in the Far Field (FF), at 5,000 m from the coast during the summers of 1996 and 1997 (fig. 1).

### Chemical analysis

Concentrations of dissolved inorganic nutrients, dissolved inorganic nitrogen (DIN =  $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + \text{NH}_4$ ),  $\text{PO}_4$  and  $\text{SiO}_2$  were determined according to Grasshoff *et al.* (1983) with minor modifications for using an Alliance Evolution II Autoanalyser system. The chlorophyll-*a* (Chl-*a*) concentration was determined according to the fluorometric method described by Yentsch and Menzel (1963).

### Criteria for stoichiometric nutrient limitation

The studies of Redfield *et al.* (1963) and Brzezinski (1985) state a stoichiometric relation for diatoms of 16:16:1 (Si:N:P) when the levels of nutrients are sufficient. Then, any variation in this relation of nutrients (in a dissolved form) for its assimilation or availability in the water column can be interpreted as a potential limitation of Si, N or P (Hecky and

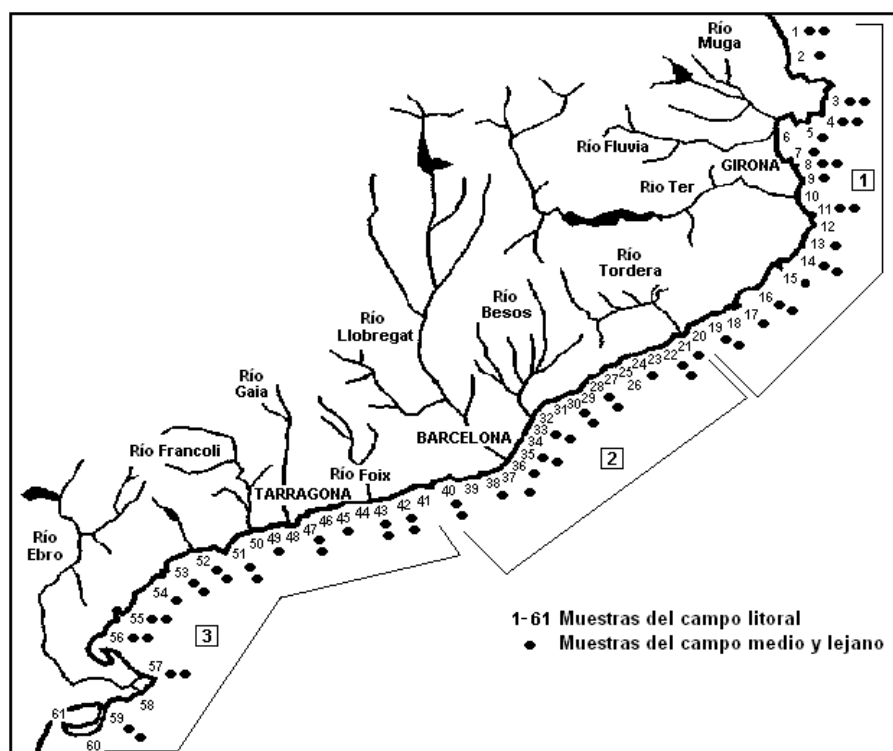


Figura 1. Localización de los distintos campos y sitios de muestreo.  
Figure 1. Location of the different fields and sampling stations in the study area.

II. La clorofila *a* se determinó de acuerdo a la metodología descrita por Yentsch y Menzel (1963).

#### Criterios para la limitación estequiométrica de los nutrientes

Los estudios de Redfield *et al.* (1963) y Brzezinski (1985) señalan una relación estequiométrica para las diatomeas de 16:16:1 (Si:N:P) cuando los niveles de nutrientes son suficientes. Cualquier variación en esta relación de nutrientes (en su forma disuelta) para su asimilación o en su disponibilidad sobre la columna de agua puede ser interpretada como una limitación potencial de N, P o Si para el crecimiento del fitoplancton (Hecky y Kilham, 1988; Dortch y Whitledge, 1992). En el Mediterráneo noroccidental Estrada y Margalef (1988) y Berdalet *et al.* (1996) consideran ésta relación para establecer una posible limitación. Por otra parte, estudios de cinética señalan que relaciones atómicas de N:P < 10 y de Si:N > 1 indican una limitación potencial de N; si la razón Si:N < 1 y Si:P < 3, ello indica una limitación de Si, mientras que una razón N:P > 20–30 sugiere una limitación de P (Parsons *et al.*, 1961; Harrison *et al.*, 1977; Goldman *et al.*, 1979; Healey, 1979; Healey y Hendzel, 1979; Brzezinski, 1985; Levasseur y Therriault, 1987).

En este trabajo se aplicaran los mismos criterios utilizados por Dortch y Whitledge (1992) y por Justic *et al.* (1995) para identificar un ambiente de limitación de nutrientes, basados en la asimilación cinética de nutrientes:

- (1) P es limitante si  $\text{SiO}_2:\text{PO}_4 > 22$  y  $\text{DIN}:\text{PO}_4 > 22$ ;
- (2) N es limitante si  $\text{SiO}_2:\text{DIN} > 1$  y  $\text{DIN}:\text{PO}_4 < 10$ ;
- (3) Si es limitante si  $\text{SiO}_2:\text{PO}_4 < 10$  y  $\text{SiO}_4:\text{DIN} < 1$ .

#### Área de estudio y antecedentes

La longitud de la línea de costa de Cataluña es de 400 km, con una población sobre la costa de  $4 \times 10^6$  habitantes. Tres son las fuentes principales de aguas continentales: ríos, agua residual y escurrimientos. La zona de estudio ha sido dividida en tres regiones (Norte, Centro y Sur) de acuerdo a estas características (escurrimientos, densidad poblacional, etc).

La Zona Norte (1) está situada en una región expuesta con topografía abrupta, libre de grandes descargas de agua residual y con pequeños y aislados asentamientos urbanos relacionados con actividades turísticas. Tiene una población de 170,000 habitantes (IEC, 1996), descargas de agua residual con un flujo medio de  $0.19 \times 10^6 \text{ m}^3\text{día}^{-1}$  y descargas de ríos con un flujo medio de  $2.1 \times 10^6 \text{ m}^3\text{día}^{-1}$ .

La Zona Centro (2) está situada a lo largo de la línea de costa que alberga a los más importantes asentamientos urbano e industrial de Cataluña, sus ríos están vinculados con el transporte de agua residual de estos y otros asentamientos situados en la cuenca de sus ríos. Su población es de 2,200,000 habitantes (IEC, 1996), sus descargas de agua residual tienen un flujo medio de  $1.2 \times 10^6 \text{ m}^3\text{día}^{-1}$  mientras que sus ríos tienen un flujo medio de  $2.2 \times 10^6 \text{ m}^3\text{día}^{-1}$ .

Kilham, 1988; Dortch and Whitledge, 1992). In the Northwestern Mediterranean waters, Estrada and Margalef (1988) and Berdalet *et al.* (1996) considered this relation to establish possible limitations.

On the other hand, kinetics studies found that the atomic relations N:P < 10 and Si:N > 1 mean a potential limitation of N, ratios Si:N < 1 and Si:P < 3 mean a limitation of Si, while a ratio N:P > 20–30 means a limitation of P (Parsons *et al.*, 1961; Harrison *et al.*, 1977; Goldman *et al.*, 1979; Healey, 1979; Healey and Hendzel, 1979; Brzezinski, 1985; Levasseur and Therriault, 1987).

Thus, we will use the same criteria that Dortch and Whitledge (1992) and Justic *et al.* (1995) used to identify a nutrient-limited environment for each element based on nutrient uptake kinetics:

- (1) P is limiting if  $\text{SiO}_2:\text{PO}_4 > 22$  and  $\text{DIN}:\text{PO}_4 > 22$ ;
- (2) N is limiting if  $\text{SiO}_2:\text{DIN} > 1$  and  $\text{SiO}_2:\text{DIN} < 10$ ; and
- (3) Si is limiting  $\text{SiO}_2:\text{PO}_4 < 10$  and  $\text{SiO}_2:\text{DIN} < 1$ .

#### Study area and background

The coastline length of Catalonia is 400 km and the population settled along this coastline is  $4 \times 10^6$  inhabitants. There are three main sources of continental waters: rivers, wastewater outlets and runoff. The study area was divided in three regions (North 1, Center 2 and South 3) according to their characteristics (runoff, population density, etc).

The Northern Zone (1) is located on an exposed region with steep topography, without important wastewater outlets but with small and isolated urban tourism-related settlements. Its has a population of 170,000 inhabitants (IEC, 1996), a mean wastewater outlet flow of  $0.19 \times 10^6 \text{ m}^3\text{day}^{-1}$  and river runoff averaging  $2.1 \times 10^6 \text{ m}^3\text{day}^{-1}$ .

The Central Zone (2) corresponded to a crowded coastline next to the most important urban and industrial settlements of Catalonia, its rivers transport the wastewater from those and other settlements situated on the river watershed. Its population is 2,200,000 inhabitants (IEC, 1996), wastewater outlet flow averaging  $1.2 \times 10^6 \text{ m}^3\text{day}^{-1}$  a mean river flow of  $2.2 \times 10^6 \text{ m}^3\text{day}^{-1}$ .

The Southern Zone (3) combines characteristics of the both mentioned above, at its northern area there are urban settlements of relative importance and small river outlets. In its southern area presents a low population density but the soil is used for agriculture. The population density is the lowest: 337,221 inhabitants (IEC, 1996). The wastewater and river outlets average  $0.27 \times 10^6$  and  $28.1 \times 10^6 \text{ m}^3\text{day}^{-1}$ , respectively, although  $2.79 \times 10^6$  correspond only to the Ebro River (the only important river in the Catalan coast).

Several cruises have been carried out in the Catalan Sea in the past 20 years. A compilation of surface nutrient concentrations is shown in table 1. In respect to Chl-*a* concentration characterizing the area, values from 0.2 to  $2.0 \mu\text{g L}^{-1}$  (Instituto de Investigaciones Pesqueras-CSIC, 1978; 1979; Instituto de Ciencias del Mar-CSIC, 1986; 1995; Berdalet and Estrada,

**Tabla 1.** Concentraciones superficiales de nutrientes para el Mar Catalán, expresadas en  $\mu\text{g-at L}^{-1}$  (Fuente: Datos Informativos 1979; 1986; 1995).**Table 1.** Superficial nutrient concentrations from Catalan Sea, expressed as  $\mu\text{g-at L}^{-1}$  (Source: Datos Informativos 1979; 1986; 1995).

Cruise	DIN				P				Si				n
	Min	Max	X	SD	Min	Max	X	SD	Min	Max	X	SD	
PEP 82	0.05	19.05	1.21	4.2	0.00	0.13	0.29	0.03	0.75	1.97	1.16	0.4	20
PEP 83	0.00	0.78	0.21	0.2	0.00	0.41	0.07	0.1	0.00	0.61	0.13	0.2	55
PEP 84	0.03	0.85	0.39	0.3	0.02	0.09	0.04	0.02	0.17	1.78	0.79	0.5	11
Fronts 3-85	1.43	4.86	3.38	0.9	0.03	0.32	0.12	0.09	1.29	2.74	2.31	0.5	11
Fronts 6-85	0.00	3.50	0.44	0.8	0.00	0.70	0.06	0.1	0.02	1.03	0.20	0.3	20
PEP 87	0.27	1.38	0.71	0.3	0.00	0.73	0.18	0.2	0.07	1.80	1.05	0.4	20
Fronts 90	0.70	3.14	1.59	0.7	0.21	2.59	0.80	0.6	1.14	4.09	2.21	1.1	13
7 Cruises	0.00	19.05	0.80	1.8	0.00	2.59	0.14	0.3	0.00	4.09	0.79	0.9	150

PEP 82: julio 12–28 de 1982; PEP 83: junio 30 – julio 16 de 1983; PEP 84: mayo 16–30 de 1984. Fronts 3-85: mayo 15-16 de 1985. Fronts 6-85: junio 1º–6 de 1985. PEP 87: mayo 23–30 de 1987. Fronts 90: Febrero 2–21 de 1990.

Zona Sur (3): combina características de las dos zonas ya mencionadas; en su parte norte existen asentamientos urbanos de relativa importancia y pequeñas descargas de ríos. Hacia el sur su densidad poblacional es baja pero su suelo es utilizado para la agricultura. Su población es baja, 337,221 habitantes (IEC, 1996). Las aguas residuales y descargas de ríos presentan una media de  $0.27 \times 10^6$  y  $28.1 \times 10^6$   $\text{m}^3\text{día}^{-1}$ , respectivamente, de las que  $27.9 \times 10^6$  corresponden únicamente al Río Ebro (el único río importante de la costa Catalana).

En la cuenca del Mar Catalán se han llevado a cabo varios cruceros oceanográficos durante los últimos 20 años. En la tabla 1 se presenta una compilación de las concentraciones de nutrientes encontradas en superficie. Respecto a la concentración de clorofila *a* que caracteriza a esta cuenca, se han reportado para los primeros 15 m de profundidad (entre 0.5 y 2 km de la costa) concentraciones de 0.2 a 2.0  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Instituto de Investigaciones Pesqueras-CSIC, 1978; 1979; Instituto de Ciencias del Mar-CSIC 1986; 1995; Estrada, 1985; Masó y Duarte, 1989; Berdalet y Estrada, 1993; Satta *et al.*, 1996). Estas concentraciones contrastan con las concentraciones deltaicas reportadas para el sistema del Río Ebro con un promedio anual que algunas veces es mayor a 3  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Delgado, 1995).

## Resultados

En la tabla 2 se presentan los principales estadísticos descriptivos de las aguas costeras de Cataluña en sus distintos campos y zonas. Es evidente que las concentraciones más altas de nutrientes y de clorofila *a* ocurren en el CC al igual que su mayor variabilidad. El CL muestra las concentraciones y las variaciones más bajas. Se realizó un ANOVA de 2 vías (efecto 1 = campos, o a través de la costa; efecto 2 = zonas, o a lo largo de la costa;  $P < 0.05$ ). Sus resultados muestran que existe una diferencia significativa entre los efectos 1 y 2 y su interacción (valor de Wilkins Lambda para el efecto 1 = 0.86; efecto 2 = 0.98; interacción  $1 \times 2 = 0.95$ ), lo cual significa que tanto a lo largo como a lo ancho de todas las zonas y campos de estudio

1993; Satta *et al.*, 1996, Estrada, 1985 and Masó and Duarte, 1989) have been reported for the first 15 m of depth (between 0.5 and 2.0 km from the coast). These concentrations contrast with the values reported for the Ebro River's deltaic system, with an annual mean sometimes higher than 3  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Delgado, 1995).

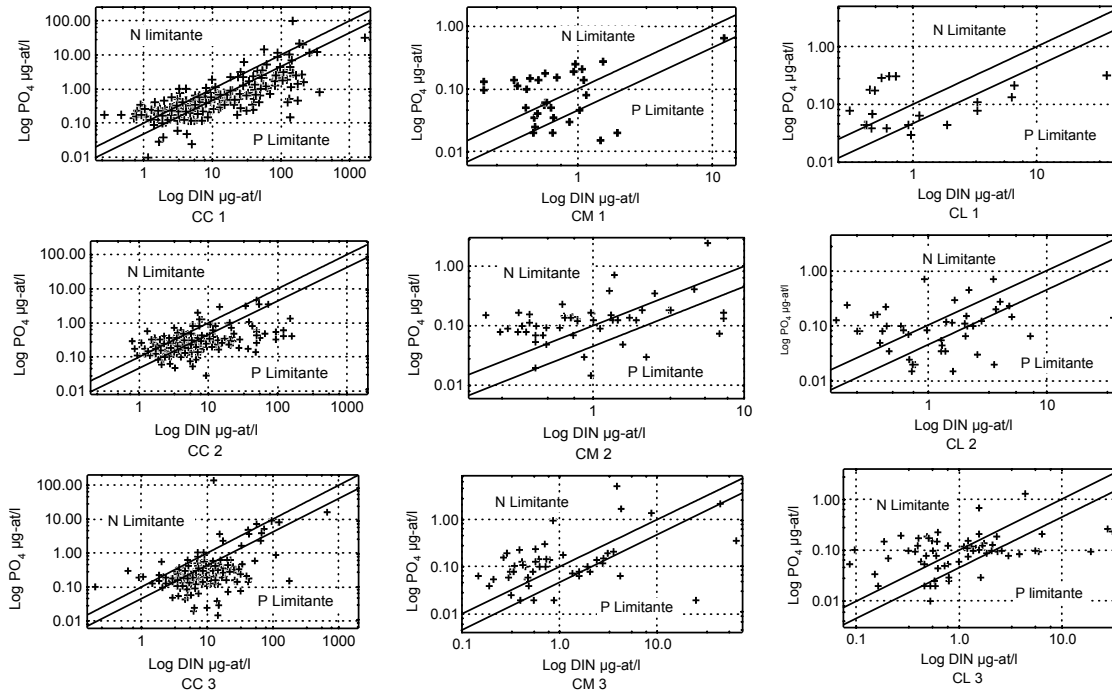
## Results

In table 2 are shown the main descriptive statistics of the near-shore waters of Catalonia in the different fields and zones. The highest and most variable concentrations of nutrients and Chl-*a* occur evidently in the CF. The FF shows the lowest variability and concentrations. The results of a two way ANOVA (effect 1 = fields, or across the coast; effect 2 = zones or along the coast,  $P < 0.05$ ) showed significant differences between effects along and across the coast (1 and 2), and their interaction (Wilkins Lambda values for effects 1 = 0.86; 2 = 0.98; and  $1 \times 2$  interaction = 0.95), meaning that, both along and across the study area, nutrient concentrations as well as the stoichiometric relationships were different among them.

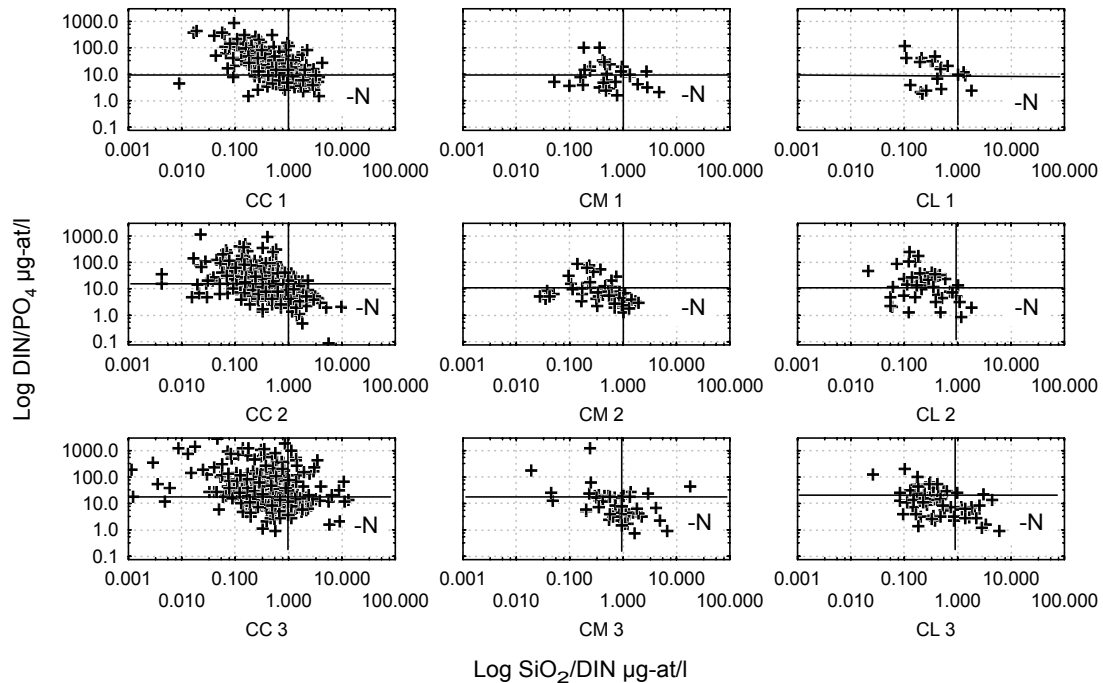
The scatter diagram of the N and P ratios and of the edges of the N and P potential limitations along (zones) and across (fields) the coastal zone are shown in figure 2 and table 3 shows the percentage of cases in which each nutrient acts as a potential limiting nutrient. Except for the 3 CF zones, nitrogen acts at a great extent as the potential limiting nutrient. This pattern is clearer in the MF where more than the 60% of the cases has a potential limitation of nitrogen. In contrast, in the CF it is more common that P acts as limiting nutrient (40% approximately).

A different pattern emerges when the three nutrients (N, P and Si) are considered (figs. 3, 4, 5). Silicate acts as the limiting nutrient in more than 50% of the cases in all fields and zones (except CF1, with 30%), with values as high as 75% in the case of the MF2 (table 4).





**Figura 2.** Relaciones estequiométricas DIN:PO<sub>4</sub> en los distintos campos y zonas, las líneas representan DIN:PO<sub>4</sub> = 22 y DIN:PO<sub>4</sub> = 10.  
**Figure 2.** Stoichiometric relations DIN:PO<sub>4</sub> in the different fields and zones, lines represent DIN:PO<sub>4</sub> = 22 and DIN:PO<sub>4</sub> = 10.



**Figura 3.** Relaciones estequiométricas del DIN respecto al PO<sub>4</sub> y al SiO<sub>2</sub> en los diferentes y zonas.  
**Figure 3.** Stoichiometric relations of DIN in respect to PO<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub> in the different fields and zones.

**Tabla 3.** Porcentajes cuando el DIN o el PO<sub>4</sub> actúa como los nutrientes potencialmente limitantes.

**Table 3.** Percentage when DIN or PO<sub>4</sub> act as potential limiting nutrient.

Campo	Zona	% DIN como limitante	% PO <sub>4</sub> como limitante	% sin limitación
CC	1	21.91	41.38	36.71
CC	2	29.74	41.41	28.85
CC	3	18.53	48.41	33.06
CM	1	65.00	15.00	20.00
CM	2	67.74	11.29	20.97
CM	3	62.30	14.75	22.95
CL	1	45.00	35.00	20.00
CL	2	38.64	38.64	22.72
CL	3	44.26	29.51	26.23

**Tabla 4.** Porcentaje cuando el DIN, PO<sub>4</sub> o SiO<sub>2</sub> actúa como el nutriente potencialmente limitante.

**Table 4.** Percentage when DIN, PO<sub>4</sub> or SiO<sub>2</sub> act as potential limiting nutrient.

Campo	Zona	% c/cada nutriente limitante			% sin limitación
		DIN	PO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	
CC	1	14.40	13.59	30.63	41.38
CC	2	8.41	8.59	57.96	25.04
CC	3	5.38	19.72	47.61	27.29
CM	1	15.00	2.50	60.00	22.50
CM	2	12.90	0.00	74.19	12.91
CM	3	34.43	8.20	42.62	14.75
CL	1	15.00	0.00	55.00	30.00
CL	2	6.82	4.55	68.18	20.45
CL	3	19.67	4.92	62.30	13.11

tanto las concentraciones como las relaciones estequiométricas fueron diferentes entre sí.

El diagrama de dispersión de las razones N, P y las fronteras que indican la limitación potencial de N y P a lo largo (zonas) y ancho (campos) de la costa se presentan en la figura 2. La tabla 3 muestra el porcentaje de los casos en que cada nutriente actuó como el potencialmente limitante. Con excepción de las 3 zonas del CC, el nitrógeno actúa como el nutriente potencialmente limitante en un alto porcentaje, patrón que es más claro en el CM donde más del 60% de los casos tiene una limitación potencial de nitrógeno. En contraste, en el CC es más común que el P actúe como nutriente potencialmente limitante (40% aproximadamente).

Un patrón diferente resulta cuando se consideran los tres nutrientes (N, P y Si) (figs. 3, 4, 5). El silicato actúa como el potencialmente limitante en más del 50% de los casos en todos los campos y zonas (excepto en el CC1 con el 30%), con valores tan altos como el 75% para el caso del CM2 (tabla 4).

En la figura 6 se presenta la variabilidad de la concentración de clorofila *a* a lo largo y ancho de la costa, las cuales aparecen altas en el CC como resultado de la influencia directa del continente. Su zona central muestra la concentración media más alta (3.66 µg L<sup>-1</sup>), seguida de la zona sur (3.01 µg L<sup>-1</sup>) y de la zona norte (2.02 µg L<sup>-1</sup>). El CM y el CL parecen ser menos productivos, con contenidos de 0.14 a 1.48 y 0.08 a 0.15 µg L<sup>-1</sup> para las tres zonas respectivamente, lo cual se refleja en una menor variabilidad respecto a su desviación estándar.

La medición de clorofila *a* (Cl-*a*) es un método común utilizado en la determinación de abundancia de fitoplancton. Más aún, la razón Carbono:Clorofila *a* también es utilizada para estimar la cantidad de carbono y la razón de crecimiento de fitoplancton (Taylor *et al.*, 1997). Algunos autores señalan razones C:Cl-*a* de < 20:1 a > 200:1 para diferentes cuencas y circunstancias (Landry *et al.*, 1995; Gallegos y Vant, 1996; Giacomo *et al.*, 1996), mientras que Delgado *et al.* (1992) reportan razones que van de 20:1 a 45:1 para los primeros 100 m de profundidad del Mar Catalán. Utilizando la razón de

**Tabla 5.** Concentración potencial de clorofila *a* en los diferentes campos de la zona de estudio.

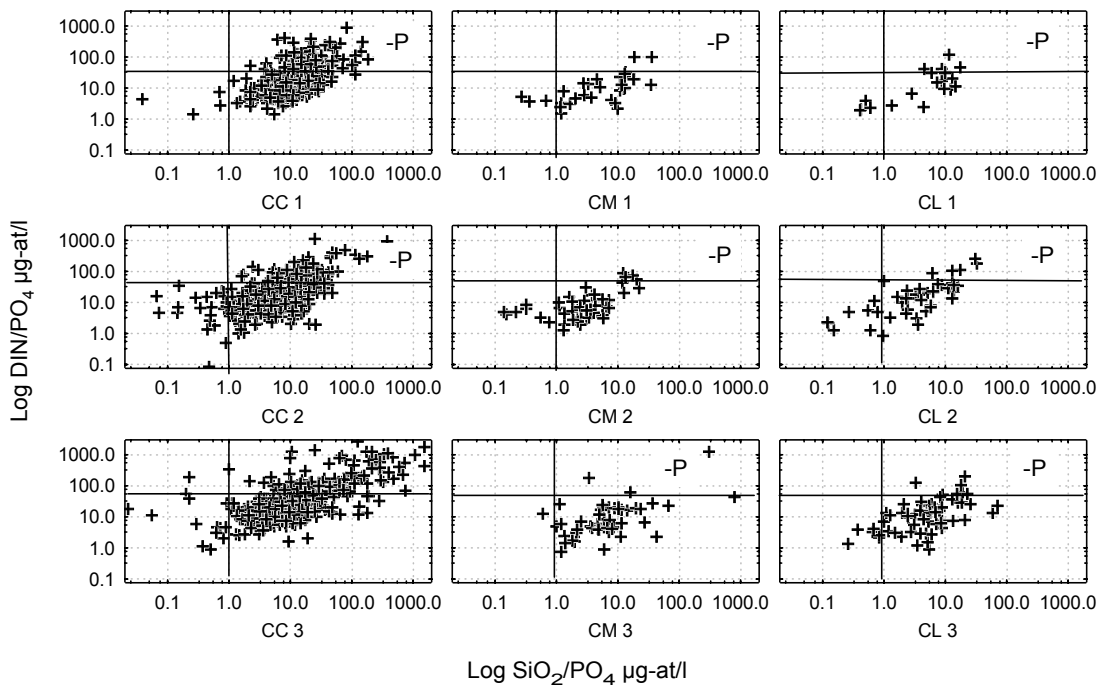
**Table 5.** Potential concentration of chlorophyll *a* in the different fields of the study area.

Campo	µg-at L <sup>-1</sup> PO <sub>4</sub> <i>in situ</i>	µg Cl- <i>a</i> L <sup>-1</sup> potencial a partir de la concentración de PO <sub>4</sub>	µg Chl- <i>a</i> L <sup>-1</sup> <i>in situ</i>
CC	1.5	32.6	2.9
CM	0.2	4.3	0.3
CL	0.1	2.2	0.1

In figure 6 is presented the Chl-*a* concentration variability along and across the coastal zone. Chlorophyll *a* concentrations in the CF are very high as a result of the direct continental influence. Its central zone showed the highest mean value (3.66 µg L<sup>-1</sup>) followed by the southern zone (3.01 µg L<sup>-1</sup>) and by the northern zone (2.02 µg L<sup>-1</sup>). The MF and the FF seem more steady with values from 0.14 to 1.48 µg L<sup>-1</sup> and from 0.08 to 0.15 µg L<sup>-1</sup> for all their three zones, respectively, reflected in a smaller variability in respect to their standard deviations.

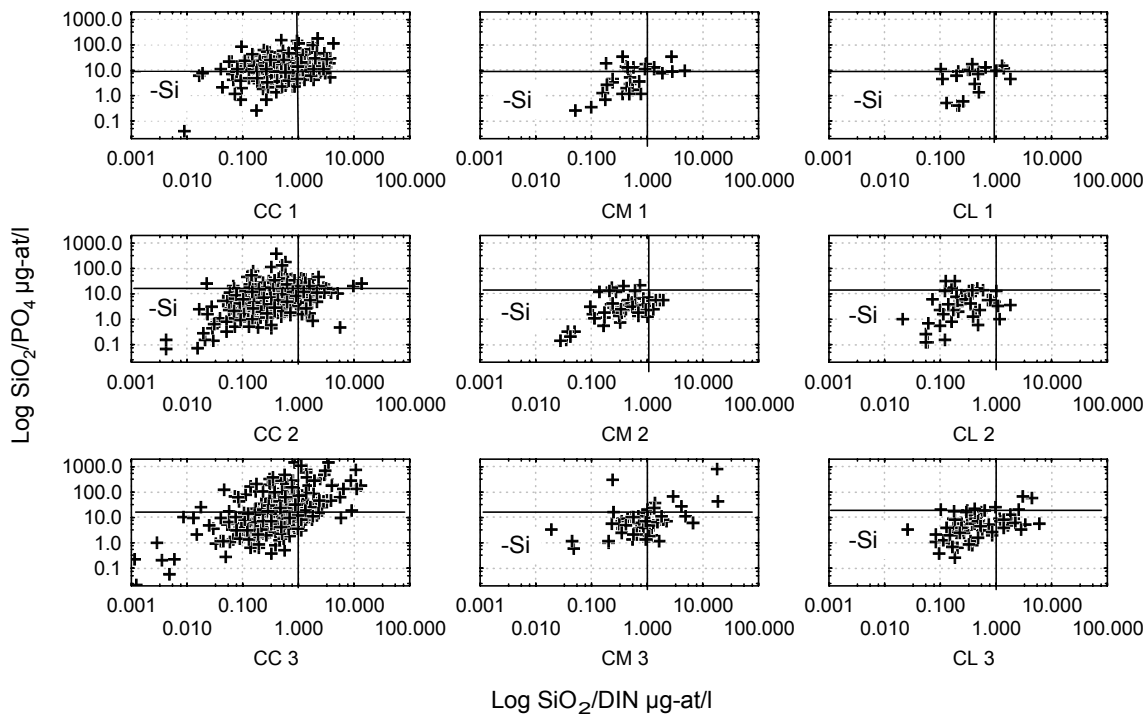
Measuring Chl-*a* is a common method used for the determination of phytoplankton abundance. Moreover, the ratio Carbon:Chlorophyll-*a* is also used to estimate the amount of carbon and the phytoplankton growth-rate (Taylor *et al.*, 1997). Some authors establish C:Chl-*a* ratios from < 20:1 to > 200:1 for different basins and circumstances (Landry *et al.*, 1995; Gallegos and Vant, 1996; Giacomo *et al.*, 1996), whereas Delgado *et al.* (1992) report ratios from 20:1 to 45:1 for the first 100 m of depth in the Catalan Sea. Using the Redfield ratio (C:N:P) expressed in grams as 1272:224:31 and a C:Chl-*a* ratio of 30:1, a 1:0.7 P:Chl-*a* ratio is obtained and, assuming the phosphate concentration as the only source of P available for the phytoplankton, we made an estimation of the "potential" primary productivity of the surface waters of the study area.





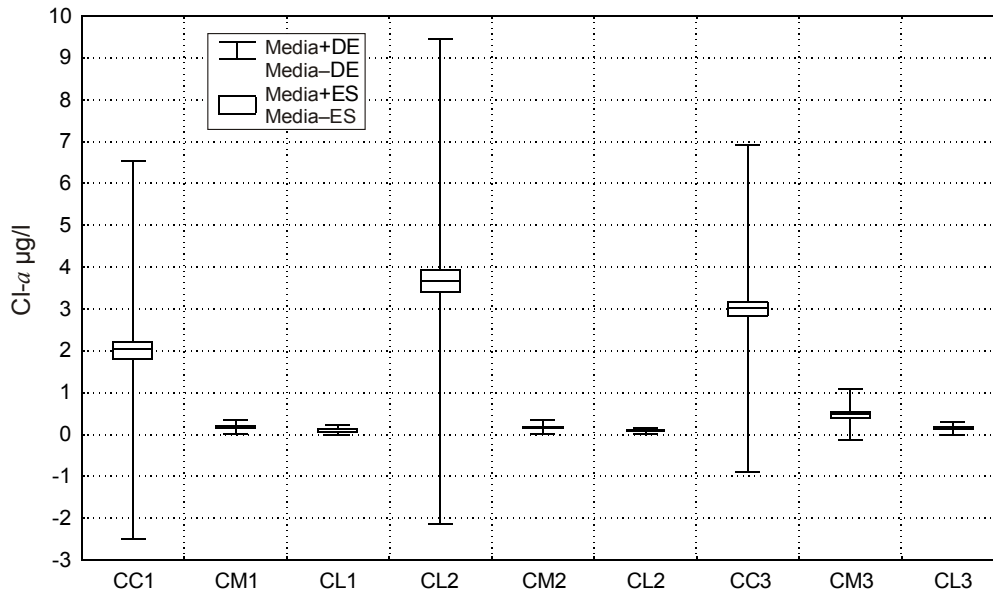
**Figure 4.** Relaciones estequiométricas del  $\text{PO}_4$  respecto al DIN y al  $\text{SiO}_2$  en los diferentes campos y zonas.

**Figure 4.** Stoichiometric relations of  $\text{PO}_4$  in respect to DIN and  $\text{SiO}_2$  in the different fields and zones .



**Figure 5.** Relaciones estequiométricas del  $\text{SiO}_2$  respecto al DIN y al  $\text{PO}_4$  en los diferentes campos y zonas.

**Figure 5.** Stoichiometric relations of  $\text{SiO}_2$  in respect to DIN and  $\text{PO}_4$  in the different fields and zones.



**Figura 6.** Concentración de clorofila *a* en los diferentes campos y zonas.  
**Figure 6.** Concentration of chlorophyll *a* in the different fields and zones.

Redfield (C:N:P) expresada en gramos como 1272:224:31 y una razón C:Chl-*a* de 30:1, se calculó una razón P:Chl-*a* de 1:0.7. De esta manera y asumiendo la concentración de fosfatos disponible para el fitoplancton, se estimó la productividad primaria “potencial” de las aguas superficiales en la zona de estudio

## Discusión

Las descargas directas de agua continental influyen a lo largo del CC y, como una consecuencia, hacen posible la gran variabilidad en la concentración de nutrientes y de Chl-*a*. Algunas de estas concentraciones son más altas que las de zonas de alta productividad como el sistema deltaico del Río Ebro (Delgado, 1995), lo cual pone de manifiesto su importancia. Por el contrario, el CL mostró las concentraciones más bajas, similares a las reportadas en trabajos previos (tabla 1) practicados en aguas de mar abierto. En este sentido se ha visto que en la zona más expuesta del Mar Catalán los procesos de fertilización de la zona eufótica pueden ser debidos a diferentes factores como la ruptura de la termoclina inducida por vientos, o por procesos asociados a la presencia del frente de plataforma (Estrada, 1985; 1996; Estrada y Margalef, 1988; Flos y Tintoré, 1990; Masó *et al.*, 1998). La concentraciones de nutrientes y clorofila *a* resultantes de estos procesos son del mismo orden de magnitud que los niveles encontrados en este trabajo para el CL, por lo que resulta difícil adjudicar estas concentraciones a la influencia continental, cuando más bien son producto de procesos naturales endémicos y, por tanto, suponemos que las concentraciones reportadas en el presente trabajo no están influenciadas por aportes continentales, naturales o antropogénicos.

## Discussion

The direct continental water runoff exert an influence along the CF and make possible the high variability of nutrients and Chl-*a*. As a consequence, some times their concentrations are higher than those observed in high productivity zones as the deltaic system of the Ebro River (Delgado, 1995), which points out their importance. On the other hand the FF showed the lowest concentrations, similar to the ranges reported in previous works (table 1). In this zone of the Catalan Sea, fertilization processes of the euphotic zone could be due to different factors such as the thermocline breaking, wind-driven upwelling, or the presence of shelf/slope front-associated processes (Estrada, 1985; 1996; Estrada and Margalef, 1988; Flos and Tintoré, 1990; Masó *et al.*, 1998). The concentrations of nutrients and Chl-*a* resulting from these processes are of the same magnitude order when compared with values reported in this work for the FF. So, it is difficult to establish a continental influence, therefore, we suppose that the concentrations found in this study for the FF are not influenced by continental natural or anthropogenic runoff.

As for the importance of the nutrient availability for the primary production, it is clear that in CF the great availability of nutrients has an influence over the superior values of Chl-*a*, which is enhanced in specific high concentrations that widen standard deviations (fig. 6) in such a way that among the CF, the MF and the FF, there are significant differences in the Chl-*a* concentrations and, as other works for the Mediterranean have stated, the coastal waters influenced by continental runoff (natural or anthropogenic) show higher concentrations than

En cuanto a la importancia de la disponibilidad de nutrientes para la productividad primaria, es claro que en el CL la mayor disponibilidad de nutrientes influye en los valores más altos de clorofila *a*, lo cual se ve acentuado en concentraciones puntuales altas que disparan sus desviaciones estándar (fig. 6) a tal grado que entre CC, CM y CL existen diferencias significativas en las concentraciones de clorofila *a* y, tal y como se ha manifestado en otros trabajos en el Mediterráneo, las aguas costeras influenciadas por aportes continentales (naturales y antropogénicos) muestran concentraciones más altas que las aguas circundantes como resultado de tal fertilización (Magazzu y Decembrini, 1995; Agawin *et al.*, 1998; Duarte *et al.*, 2000).

Existen algunos trabajos para el Mediterráneo que tratan de identificar al nutriente potencialmente limitante para la productividad primaria. Fiala *et al.* (1976) mencionan que en el noreste del Mediterráneo la productividad del fitoplancton está alternadamente limitada por la disponibilidad de nitrato y fosfato durante el año. Berland *et al.* (1980) reporta que el Mar Mediterráneo es diferente al resto de los océanos por el hecho que el P es el nutriente que principalmente limita la productividad del fitoplancton. Maestrini y Kossut (1981) mostraron que en la costa Liguriana el P es el nutriente limitante para cinco especies de algas y piensan que el N actúa alternadamente como limitante. Estrada (1996) señaló que, aparentemente, el P es el nutriente limitante más importante en el Mediterráneo aunque seguido de cerca por el N.

En el Mar Catalán (Mediterráneo nororiental) y su zona costera existen pocos trabajos de este tipo, varios de ellos hechos con otros objetivos, pero que sugieren que, en el caso de Tossa de Mar (90 km al norte de Barcelona), el P es el nutriente limitante para una de las algas más productivas del Mediterráneo (*Cystoseira mediterranea*), aunque en circunstancias especiales el N puede actuar como tal (Ballesteros, 1989; Rodríguez, 1992; Delgado *et al.*, 1994). Berdalet *et al.* (1996) midieron la respuesta de comunidades naturales de plancton a diferentes ambientes de enriquecimiento en la localidad de Masnou (20 km al norte de Barcelona) mostrando que las concentraciones más bajas de DNA fueron medidas en un tratamiento deficiente en P, sugiriendo que la disponibilidad del P limita la producción de DNA en ese sistema.

Para este trabajo, cuando solamente se utiliza la relación N:P, los resultados muestran que todo el CC se caracteriza por una razón media DIN:P > 22, lo cual indica una limitación potencial de P. En este campo el patrón es más claro hacia el sur, lo cual puede estar relacionado con el hecho de que la concentración de nutrientes en ríos o estuarios está influenciada por el uso del suelo en su cuenca. Entonces, en las áreas donde se practica la agricultura son comunes altas concentraciones de nitratos (principalmente), aunque las concentraciones de fosfatos también son importantes (Balls, 1994; Eyre, 1994). Al sur del CC se encuentra la desembocadura del Río Ebro cuya cuenca es utilizada básicamente para fines agrícolas, lo cual puede explicar un desequilibrio en la relación N:P causando un exceso de N.

their surrounding waters as a result of this fertilization (Magazzu and Decembrini, 1995; Agawin *et al.*, 1998; Duarte *et al.*, 2000).

Some studies in the Mediterranean try to identify the primary production limiting nutrient: Fiala *et al.* (1976) found that in the Northeastern Mediterranean the phytoplankton productivity is alternately limited by the availability of nitrate and phosphate throughout the year; Berland *et al.* (1980) reported that the Mediterranean Sea differs from the rest of the oceans in that P is the main limiting nutrient in the phytoplankton productivity; Maestrini and Kossut (1981) showed that in the Ligurian Coast phosphorous is the limiting nutrient for the growth of 5 algae species and they think that N acts alternately as a limiting nutrient; Estrada (1996) pointed out that P seems to be the most important limiting nutrient in the Mediterranean although it is closely followed by N.

In the Catalan Sea (Northwestern Mediterranean) and its coastal zone few works have been carried out regarding this topic. Some of them were made with other aims but suggest that in the case of Tossa de Mar (90 km north from Barcelona) P is the limiting nutrient for one of the most productive algae of the Mediterranean (*Cystoseira mediterranea*) although N could be under special circumstances (Ballesteros, 1989; Rodríguez, 1992; Delgado, 1994). Berdalet *et al.* (1996) measured the response of the natural plankton communities to different enriched environments in the locality of Masnou (20 km north from Barcelona), showing that the lowest concentration of DNA was measured in a P deficiency treatment, suggesting that P availability limits the DNA production of this system.

In this work, when only the N:P ratio is used, the results show that all the CF is characterized by a mean DIN:P relationship higher than 22, which indicates a potential P limitation. In this field, this pattern is clearer to the south and could be related with the nutrient concentration in rivers or estuaries influenced by the soil use in their watershed. Therefore, in areas where agricultural practices occur, higher concentrations of nitrates (mainly) are common although concentration of phosphates are also important (Balls, 1994; Eyre, 1994). The unbalance in the N:P ratio causing an excess of N in the southern CF could be explained by the runoff of the Ebro River whose basin is basically used for agriculture purposes.

On the other hand, when considering all three nutrients for the stoichiometric relations, Si can be appreciated acting as limiting nutrient in most of the cases along and across the coastal zone. This effect could rather be influenced by a relative excess of DIN and P that overshadow the availability of Si since the concentrations found of this nutrient are in the same magnitude order as those reported in other works (table 1). Along and across the study area all zones influenced by anthropogenic or continental runoff (like the urban zone of Barcelona or the Ebro River runoff area) alter their surrounding areas. In this way, the nutrient concentrations in the CF, despite being in

Por otra parte, cuando se consideran los tres nutrientes para las relaciones estequiométricas, se puede apreciar que el silicato actúa como el nutriente limitante en la mayoría de los casos a lo largo y ancho de la costa. Este efecto pudo estar más bien influenciado por relativos excesos de DIN y P que opacan la disponibilidad de Si ya que las concentraciones encontradas de este nutriente son del mismo orden de magnitud que las reportadas en otros estudios (tabla 1) y al no apreciarse bajas concentraciones de nutrientes, nos inclinamos a pensar en un exceso más que en una limitación en la biodisponibilidad. Este comportamiento se evidencia en las zonas influenciadas por descargas antropogénicas o descargas continentales (como la zona urbana de Barcelona o la descarga del Río Ebro), las cuales alteran las áreas circundantes a sus descargas. De esta manera, la concentración de nutrientes del CC, no obstante estar en el mismo rango de otros trabajos (Delgado *et al.*, 1992; Delgado, 1995; Berdalet *et al.*, 1996) es más altas que las concentraciones en el CM y el CL.

Tomando en cuenta el hecho de que la disponibilidad de nutrientes es un factor determinante para la productividad primaria expresada como *Chl-a* es factible explicar por qué el CC2 o el CC3, expuestos a aportes antropogénicos, tienen los valores más altos de productividad, tan altos que algunas veces pueden llegar a influir en el CM, mientras que, en el caso del CL1, donde no existe una intromisión continental significativa que altere las aguas costeras adyacentes, las concentraciones de productividad que se presentan son las menores. Como en este caso, en otros trabajos realizados en esta y otras cuencas del Mediterráneo también se menciona que en las aguas costeras adyacentes a la descarga de ríos con influencia antropogénica se presentan niveles altos de productividad primaria como resultado de la disponibilidad de nutrientes (Cruzado y Velásquez, 1990; Rudek *et al.*, 1991; Gallegos *et al.*, 1992).

Para tener una idea de la importancia de la disponibilidad de nutrientes y su posible influencia en la zona de estudio se calculó la productividad primaria "potencial" en las aguas superficiales, tomando en cuenta la concentración de fosfatos y su entera transformación en biomasa, asumiendo que éste es el nutriente limitante y que el resto de las condiciones (penetración de luz, temperatura, especie fitoplanctónica, etc) son las ideales para tal generación de biomasa, obtuvimos concentraciones tan altas como  $32.6 \mu\text{g Chl-}a \text{ L}^{-1}$  para el CC, el cual está influenciado de manera directa por los aportes continentales.

Este continuo aporte de nutrientes inorgánicos de origen continental a lo largo del CC y su posible contribución a la eutrofización a lo largo de la costa pueden ser relacionados con el reciente fenómeno descrito como un incremento en las ocurrencias de dinoflagelados dañinos en el Mar Catalán, así como en el resto de las áreas marinas donde éste fenómeno es controlado (Vila *et al.*, 2001a, b). Entre las causas sugeridas por estos autores para este incremento en los florecimientos de fitoplancton, se señalan la importancia de las descargas de nutrientes en las aguas costeras y/o los cambios significativos en las relaciones estequiométricas de nutrientes inducidos por actividades antropogénicas que pueden favorecer su incidencia en algunas

the same range reported in other studies (Delgado *et al.*, 1992; Delgado, 1995; Berdalet *et al.*, 1996), are higher than the concentrations in the MF or the FF.

Taking into consideration that the availability of nutrients is an important factor for the productivity expressed like *Chl-a*, we can explain why the CF2 or CF3, exposed to anthropogenic influence, had the highest productivity values that some times could influence the MF, while in the case of the FF1, where no significant continental intromission alters the adjacent coastal waters, minimal productivity values occur. Similarly, other works carried out on this area of the Mediterranean, or in different basins, also mention that in zones affected by anthropogenic influenced river runoff, higher values of primary productivity have been observed as a result of the nutrient availability (Cruzado *et al.*, 1990; Rudek *et al.*, 1991; Gallegos *et al.*, 1992).

To have an idea of the nutrient-availability importance and its possible influence over the study area, we calculated the "potential" primary productivity of the surface waters, based on the phosphate concentration and its entire transformation into biomass, assuming that this is the limiting nutrient and that all conditions such as light, temperature, phytoplankton species, etc., are ideal for the biomass development, we obtained concentrations as high as  $32.6 \mu\text{g Chl-}a \text{ L}^{-1}$  for the CF, directly influenced by continental runoff.

This continuous input of continental inorganic nutrients throughout the CF and its possible contribution to the eutrophication along the coastal zone could be related with the recently enhanced dinoflagellate blooms reported in the Catalan Coast, as well as in other marine areas where this phenomenon is monitored (Vila *et al.*, 2001a, b). Among the causes suggested for the enhancement of Harmful Algal Blooms (HABs), this authors mention the importance of runoff nutrients in the coastal waters and/or the significant changes of the nutrient stoichiometric relations induced by anthropogenic activities that can favor the seasonal incidence of noxious blooms along the Catalan Coast. As is pointed out in this work, there are important nutrient concentrations in the studied area that alter stoichiometric ratios due to continental runoff. In some cases, this alteration can be detected beyond the CF and, currently, it seems that the adequate characteristics of nutrient availability to generate HABs exist which in the future could even increase due to the anthropogenic influence over this coastal zone.

Summarizing, based in concentrations and stoichiometric ratios of dissolved inorganic nutrients, we showed evidence that the continental influence is greater in the southern CF due to human settlements and the river outlets carrying runoff from watersheds used for agriculture purposes. The influence zone of this runoff can sometimes be detected beyond the FF (5 km from the coast). Therefore, in the coastal zone of the Catalan Sea before thinking in a potential limitation of N, P or Si, we must contemplate the possibility of an excess of N and P that

épocas del año a lo largo de la Costa Catalana. Como se manifiesta en este trabajo, en la zona de estudio existen altas concentraciones de nutrientes que alteran sus relaciones estequiométricas como producto de las descargas continentales, lo cual en algunos casos se puede detectar más allá del CC. Lo anterior da indicios para pensar que en la actualidad existen las condiciones adecuadas, en cuanto a disponibilidad de nutrientes, para que se generen florecimientos de grupos nocivos de fitoplancton que en un futuro pudieran incrementarse debido a la influencia antropogénica sobre esta zona costera.

En suma, hemos dado evidencia, basados en las concentraciones y relaciones estequiométricas de los nutrientes inorgánicos disueltos, de que la influencia continental es mayor al sur del CC debido a los asentamientos urbanos y las mayores descargas de ríos destinados a usos agrícolas; de que la zona de influencia de estas descargas pocas veces se detecta más allá del CL (5 km de la costa); de que en la región costera del Mar Catalán, antes de pensar en una limitación potencial de N, P o Si, debemos contemplar la posibilidad de un exceso de N y P que oculta la disponibilidad de Si; y de que estos aportes de nutrientes continentales pueden propiciar las condiciones nutritivas que soportan el desarrollo de las especies fitoplanctónicas nocivas reportadas en las costas de la Cuenca Catalana durante algunas épocas del año.

## Referencias

- Agawin, N.S., Duarte, C.M. and Agustí, S. (1998). Growth and abundance of *Synechococcus* sp. in a Mediterranean Bay: Seasonality and relationships with temperature. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 170: 45–53.
- Ballesteros, E. (1989). Production of seaweeds in the Northwestern Mediterranean marine communities: its relations with environmental factors. *Scientia Marina*, 53: 357–364.
- Balls, P.W. (1994). Nutrient inputs to estuaries from nine Scottish East Coast Rivers; Influence of Estuarine processes on inputs to the North Sea. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 39: 329–352.
- Berdalet, E. and Estrada, M. (1993). Relationships between nucleic acid concentrations and primary production in the Catalan Sea (northwestern Mediterranean). *Marine Biology*, 117: 163–170.
- Berdalet, E. Marrasé, C., Estrada, M., Arin, L. and MacLean, M.L. (1996). Microbial community responses to the nitrogen and phosphorus deficient nutrient inputs: microplankton dynamics and biochemical characterization. *J. Plankton Res.*, 18(9): 1627–1641.
- Berland, B., Binin, J. et Maestrini, S.Y. (1980). Azote ou phosphore? Considerations sur le "paradoxe nutritionnel" de la Mer Méditerranée. *Oceanologica Acta*, 3: 135–142.
- Brzezinski, M.A. (1985). The Si:C:N ratio of the marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables. *J. Phycol.*, 21: 347–357.
- Cebrián, J. Duarte, C.M. and Pascual, J. (1996) Marine climate on the Costa Brava (northwest Mediterranean) littoral. *Publicaciones Especiales del Instituto Español de Oceanografía*, 22: 9–22.
- Cruzado, A. and Velásquez, Z. (1990). Nutrients and phytoplankton in the Gulf of Lions, Northwestern Mediterranean. *Cont. Shelf Res.*, 10(9-10): 931–942.
- overshadow the Si abundance. These continental nutrient input can propitiate the nutritive characteristics necessary to support the development of the HABs reported in some areas of the Catalan Basin coastline.
- English translation by the authors.
- 
- Delgado, M., Latasa, M. and Estrada, M. (1992). Variability in the size-fractionated distribution of the phytoplankton across the Catalan front of the north-west Mediterranean. *J. Plankton Res.*, 14(5): 753–771.
- Delgado, O., Ballesteros, E. and Vidal, M. (1994). Seasonal variation in the tissue nitrogen and phosphorus of *Cystoseira mediterranea* Sauvageau (Fucales, Phaeophyceae) in the northwestern Mediterranean Sea. *Botanica Marina*, 37:1–9.
- Delgado, M. (1995). National/regional reports of phytoplankton. In MAST-IOC Advanced phytoplankton course on taxonomy and systematic. IOC-UNESCO. 24 September-14 October, 1995. Naples, Italy.
- Dortch, Q. and Whitley, T.E. (1992). Does nitrogen or silicon limit phytoplankton production in the Mississippi River plume and nearby regions? *Cont. Shelf Res.*, 12: 1296–1309.
- Duarte C.M., Agustí S. and Agawin N.S. (2000). Biomass and production responses to nutrient addition of Mediterranean phytoplankton: A mesocosm experiment. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 195:61–70.
- Eyre, B. (1994). Nutrient biogeochemistry in the tropical Moresby River Estuary System North Queensland, Australia. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 39: 15–31.
- Estrada, M. (1985). Deep phytoplankton and chlorophyll maximal in the western Mediterranean. In: *Mediterranean Marine Ecosystem*. M. Apostolopoulou and V. Kiortis (eds.), Ed. Plenum, pp. 247–277.
- Estrada, M. and Margalef, R. (1988). Supply of nutrients to the Mediterranean photic zone along a persistent Front. *Océanographie pélagique méditerranéenne, Oceanologica Acta*. 9: 133–142.
- Estrada, M. (1996). Primary production in the northwestern Mediterranean. *Scientia Marina*, 60(supl.2): 55–64.
- Fiala, M., Cahet, G., Jacques, G., Neveux J. et Panouse, M. (1976). Fertilization de communautés phytoplanctoniques. I. Cas d'un milieu oligotrophe: Méditerranée Nord-Occidentale. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 24: 151–163.
- Flos, J. and Tintoré J. (1990). Summer frontal contribution to the fertilization of oceanic waters off the northeast coast of Spain. *Oceanologica Acta*, 13(1): 21–30.
- Ferrier-Pagès, C. and Rassoulzadegan, F. (1994). Seasonal impact in the microzooplankton on pico- and nanoplankton growth rates in the northwest Mediterranean Sea. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 108: 283–294.
- Gallegos, C.L., Jordan, T.E. and Correll, D.L. (1992). Event scale response of phytoplankton to watershed inputs in a subestuary: timing, magnitude and location of blooms. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 813–828.
- Gallegos, C.L. and Vant, W.N. (1996). An incubation procedure for estimating carbon-to-chlorophyll ratios and growth-irradiance relationships of estuarine phytoplankton. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 138: 275–291.

- Garcés, E., Masó, M., Vila, M. and Camp, J. (2000). HABs events in the Mediterranean Sea: are they increasing? A case study the last decade in the NW Mediterranean and the genus *Alexandrium*. *Harmful Algal News*, 20: 1–11.
- Giacomo, R., Di Tullio, R. and Smith, W.O. Jr. (1996). Spatial patterns in phytoplankton biomass and pigment distributions in the Ross Sea. *J. Geophys. Res.*, 101(C8): 18,467–18,477.
- Goldman, J.C., McCarthy, J.J. and Peavey, D.G. (1979). Growth rate influence on the chemical composition of phytoplankton in oceanic waters. *Nature*, 279: 210–215.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M. and Kremling, K. (1983). *Methods of Seawater Analysis*. Ed. Verlag Chemie. Germany, 419 pp.
- Gunnerson, C.G. and French, J.A. (1996). *Wastewater Management for Coastal Cities*. De. Springer. Germany. 345 pp.
- Harrison, P.J., Conway, H.L., Holmes, R.W. and Davis, C.O. (1977). Marine diatoms in chemostats under silicate or ammonium limitation. III. Cellular chemical composition and morphology of three diatoms. *Mar. Biol.*, 43: 19–31.
- Healey, F.P. (1979). Short-term responses of nutrient-deficient algae to nutrient addition. *J. Phycol.* 15: 289–299.
- Healey, F.P. and Hendzel, L.L. (1979). Indicators of phosphorus and nitrogen deficiency in five algae in culture. *J. Fish. Res. Board Can.*, 36: 1364–1369.
- Hecky, R.E. and Kilham, P. (1988). Nutrient limitation of phytoplankton in fresh water and marine environments: a review of recent evidence on the effects of enrichment. *Limnol. Oceanogr.*, 33: 796–822.
- IEC (Institut Estadístic de Catalunya). (1996). *Anuari estadístic. Generalitat de Catalunya*. Barcelona, 764 pp.
- Instituto de Investigaciones Pesqueras-CSIC. (1978). *Datos Informativos N° 5. Datos Oceanográficos frente a Barcelona (1975-1976)*. Barcelona, 73 pp.
- Instituto de Investigaciones Pesqueras-CSIC. (1979). *Datos Informativos N° 7. Campaña Mediterráneo I*. Barcelona, 164 pp.
- Instituto de Ciencias del Mar-CSIC. (1986). *Datos Informativos N° 19. Campañas PEP-82, PEP-83 y PEP-84*. Barcelona, 100 pp.
- Instituto de Ciencias del Mar-CSIC. (1995). *Datos informativos N° 27. Campañas FRONTS-92 y Variabilidad de mesoescala en el Mediterráneo occidental junio-93*. Barcelona, 117 pp.
- Justic, D. (1988). Trend in the transparency of the northern Adriatic Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, 19: 32–35.
- Justic, D., Rabalais, N.N., Turner, R.E. and Dortch, Q. (1995). Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: Stoichiometric nutrient balance and its consequences. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 40: 339–356.
- Landry, M.R., Peterson, W.K. and Lorenzen, C.J. (1995). *Biological Oceanography: An Introduction*. Open University. U.K., 314 pp.
- Lavasseour, M.E. and Therriault, J.C. (1987). Phytoplankton biomass and nutrient dynamics in the tidally induced upwelling: the role of the  $\text{NO}_3:\text{SiO}_4$  ratio. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 39: 87–97.
- Maestrini, S.Y. and Kossut, M.G. (1981). In situ cell depletion of some marine algae enclosed in dialysis sacks and their use for the determination of nutrient-limiting growth in Ligurian Coastal waters (Mediterranean Sea). *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 50: 1–19.
- Magazzu, G. and Decembrini, F. (1995). Primary production, biomass and abundance of phototrophic picoplankton in the Mediterranean Sea: a review. *Aquat. Microbio. Ecol.*, 9: 97–104.
- Masó, M. and Duarte, C.M. (1989). The spatial and temporal structure of hydrographic and phytoplankton biomass heterogeneity along the Catalan coast (NW Mediterranean). *J. Mar. Res.*, 47: 813–827.
- Masó, M., Sabatés, A. and Olivar, M.P. (1998). Short-term physical and biological variability in the shelf-slope region of the NW Mediterranean during the spring transition period. *Cont. Shelf Res.*, 18: 661–675.
- Parsons, T.R., Stephens, K. and Strickland, J.D. (1961). On the chemical composition of eleven species of marine phytoplankters. *J. Fish. Res. Board Can.*, 10: 1001–1016.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H. and Richards, F.A. (1963). The influence of the organisms on the composition of seawater. In: *The Sea*, Vol 2. Hill M.N. New York. pp. 26–77.
- Rodríguez, C. (1992). *Estudi de la dinàmica i la fenologia de la comunitat de *Cystoseira mediterranea* Sauvageau: la importància de les minves d'hivern*. Ph. Thesis. Universidad Autònoma de Barcelona. 187 pp.
- Rudek, J., Paerl, H.W., Mallin, M.A. and Bates, P.W. (1991). Seasonal and hydrological control of phytoplankton nutrient limitation in the Lower Nurse River Estuary, North Carolina. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 75: 133–142.
- Satta, M.P., Agustí, S., Mura, M.P., Vaqué, D. and Duarte, M. (1996). Microplankton respiration and net community metabolism in a bay on the NK Mediterranean coast. *Aquat. Microb. Ecol.*, 10: 165–172.
- Taylor, A.H., Geider, J.R. and Gilbert, F.J.H. (1997). Seasonal and latitudinal dependencies of phytoplankton carbon-to-chlorophyll a ratios: results of a modeling study. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 152: 51–66.
- Tuner, R.E. and Rabalais, N.N. (1991). Changes in Mississippi River water quality this century implications for coastal foods web. *Bioscience*, 41:140–147.
- Vila, M., Garcés, E., Masó, M., and Camp, J. (2001a). Is the distribution of the toxic dinoflagellate *Alexandrium catenella* expanding along the NW Mediterranean coast? *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 222: 73–83.
- Vila, M., Camp, J., Garcés, E., Masó, M. and Delgado, M. (2001b). High resolution spatio-temporal detection of HABs in confined waters of the NW Mediterranean. *J. Plankton Res.*, 23(5): 497–514.
- UNEP/FAO/WHO. (1996). *Assessment of the state of the eutrophication in the Mediterranean Sea*. Vollenweider R.A., Rinaldi A., Viviani R. and E. Todini (eds). MAP Technical Reports Series. N° 106. Athenas, 211 pp.
- Yentsch, C.S. and Menzel, D.W. (1963). A method for the determination of phytoplankton chlorophyll and phaeophytin by fluorescence. *Deep Sea Res.*, 10: 221–231.