Generación de series temporales de calidad de aguas mediante métodos empíricos

E. Orozco, ^{1, a)} M.J. Polo, ^{1, b)} and E. Contreras^{1, c)}

Grupo de Dinámica Fluvial e Hidrología, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Leonardo Da Vinci, Área de Ingeniería Hidráulica, 14071, Córdoba

(Dated: 11 de septiembre de 2016)

Although processes governing hydrological dynamics in a Mediterranean watershed are deeply affected by a high variability due to intense rainfall events, as well as by groundwater, and these facts provoke a hard difficulty on the prediction of the long-term solute inputs, because the strong influence that the discharge variability implies into that of the solutes concentrations, it is possible to simulate with a high grade of reliability the inputs of a variable at the watershed in those cases where no registered data are available. In this document it is proposed a statistical approach to fill those voids on the time series of water quality measured data, and to predict full time series, through those correlations existing between registered concentrations and loads of solutes at the different control points on the fluvial network.

Keywords: Series temporales, soluto, correlación, carga, concentración

Aunque los procesos que dominan la dinámica hidrológica en una cuenca mediterránea se encuentran fuertemente afectados por la elevada variabilidad debida a los eventos intensos de precipitación, así como a los flujos subsuperficiales, y esto dificulta la predicción de las aportaciones de solutos a largo plazo debido a la fuerte influencia que tiene la variación de la descarga en las concentraciones de compuestos, es posible simular con elevada grado de fiabilidad los aportes de un soluto en la cuenca en aquellos casos en que no se dispongan de valores registrados. Este documento propone el rellenado estadístico de los huecos en las series temporales de valores medidos de calidad de aguas, y la predicción de series completas, a partir de las correlaciones que existen entre las concentraciones y las cargas de los solutos registrados en los diferentes puntos de control de la red fluvial.

I. INTRODUCCIÓN

Aunque los experimentos investigadores en el área de las cuencas han sido invocados para responder preguntas particulares acerca de las consecuencias que tenían las alteraciones del suelo en los suministros de agua, el énfasis hasta recientemente había estado situado completamente en la cantidad de agua, con escasez en la consideración de la calidad de ésta. (McCulloch y Robinson, 1993). Sin embargo, la calidad de los recursos hídricos es actualmente materia creciente de consideración. La determinación de cambios en la calidad del agua a largo plazo es un problema desafiante. Durante las últimas décadas, se ha producido una creciente demanda en la monitorización

tes variables de calidad de aguas (Antonopoulos et al., 2001). El resultado de este proceso es la acumulación de registros a corto o medio plazo, y la necesidad del estudio de estos datos con objeto de vislumbrar tendencias a largo plazo. Sin embargo, cuando se requieren estudios a medio y largo plazo, no se dispone de un conjunto homogéneo de datos con los que analizar, modelar o simular procesos que afectan a la calidad del agua. Existen diferentes aproximaciones para rellenar series temporales en general; su selección en el ámbito de la calidad del recurso hídrico debe contemplar el tipo de variable en estudio y los procesos que intervienen en su dinámica y régimen temporal. La cuantificación de las cargas de entrada es complicada debido a la ausencia de medidas fiables, dado que el número de estaciones de monitorización de calidad de aguas es normalmente insuficiente para evaluar la contaminación completa de las diferentes subcuencas. Más aún, por razones de coste, las muestras son tomadas a menudo sin determinar la escala temporal requerida para los diferentes flujos (Contreras y Polo, 2012). Por otra parte, Sklash y Farvonden (1979) relacionaron la interacción implícita entre los procesos internos y los efectos externos, a través de experimentos de trazadores a escala de cuenca mediante isótopos ambientales y estudios hidrométricos llevados a cabo en cuencas hidrogeológicamente diversas, indicando que para todos los casos, excepto en las más intensas tormentas y los días de deshielo más prolíficos, el agua presente en el suelo y el agua subterránea dominan los hidrógrafos de escorrentía en los estudios de cuenca. La teoría de la descarga de las aguas subsuperficiales explica en parte las variaciones temporales en la química de las corrientes de agua, por lo que la mayor o menor intensidad de lluvia, aunque acoplada al proceso (Gao et al., 2004), no es necesariamente el factor de mayor importancia a considerar, pudiéndose detectar concentraciones más elevadas de compuestos en períodos de tiempo en los que no sucede un evento de lluvia de gran intensidad, pero sí existe en el suelo una

de muchos ríos mediante medidas regulares de diferen-

a) Corresponding author. Tel.:+34-629-933-403.

 $[\]hbox{E-mail adress: enrique.orozco.lopez@gmail.com}\\$

b) Electronic mail: mjpolo@uco.es.

c) Electronic mail: econtreras@uco.es.

cantidad importante de compuesto.

Existen diversas redes de monitorización de variables de calidad de aguas superficiales en la zona de estudio, con distinta extensión, frecuencia y conjunto de variables registradas. Por ejemplo, la red SAICA, de alta frecuencia, no tiene información previa a aproximadamente 2000, mientras que la red ICA, con frecuencia mensual, sí proporciona información desde la década de los 80. Por otra parte, los puntos de registro no siempre coinciden con puntos de aforo; esto dificulta el análisis, ya que solo con valores de concentración el cierre del balance de masa conlleva elevada incertidumbre. El objetivo del presente estudio es analizar métodos para generar series diarias de calidad de aguas a partir de datos dispersos. Para ello se examinan estadísticamente las series temporales con valores mensuales de las variables objetivo, como son el fósforo y sus compuestos, los propios del nitrógeno y los herbicidas seleccionados; y se eximan también los valores diarios de caudal, todos ellos correspondientes a estaciones emplazadas en la cuenca del río Guadaira.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Zona de estudio

La cuenca hidrográfica del río Guadaíra, con una superficie de drenado de aproximadamente 1305 km^2 , se encuentra localizada en el sur de España, y forma parte de la cuenca hidrográfica del río Guadalquivir, del cual es afluente desde su margen izquierda, al este de Sevilla, hallándose su asiento sobre dos de las grandes unidades morfotectónicas de Andalucía, como son la depresión del Guadalquivir, y las primeras elevaciones de las Subbéticas en la sierra sur de la provincia. Hidrográficamente, el río Guadaira se extiende durante 127.5 km y drena algunos sectores de las campiñas bajas y de la sierra sur. Su nacimiento se encuentra localizado en la sierra de Pozo Amargo y, hasta su encuentro con el río Guadalquivir, sufre una variación de cota de aproximadamente 360 m. Posee un régimen hidrológico espasmódico y torrencial, cuyos caudales máximos rondan los 5 m3/s, localizándose en otoño e invierno, momento en el que la precipitación es máxima y se sitúa en valores medios que oscilan entre los 70 y 90 mm durante los meses más lluviosos, desde octubre hasta marzo. En época estival la precipitación disminuye hasta valores medios de 1 a 2 mm en los meses de julio y agosto. Estas grandes variaciones pluviométricas conceden a la cuenca una precipitación media de aproximadamente 597 mm al año. Junto con una temperatura media de 18.1 °C, la cuenca posee un clima que se encuadra como templado mediterráneo -tipo Csa- según la clasificación climática de Köppen.

Cuadro I: Precipitación media mensual en la cuenca, medida en Alcalá de Guadaira

Mes												
mm	78	75	69	52	36	14	1	3	18	73	90	88

El origen marino de la depresión del Guadalquivir originó una deposición de materiales recientes finos, en general muy propicios para suelos buenos o excelentes (López, 2002). Sin embargo, esta distribución no es homogénea, pudiéndose diferenciar en la cuenca del Guadaíra: una vega baja junto al río Guadalquivir con gravas y arenas que producen una superficie uniformemente plana; las campiñas, de suelos margosos y arcillosos, que generan ondulaciones en la superficie, alternando suelos desnudos con olivar; y, finalmente, espacios de rocas calcáreas, margas y conglomerados en el sector de transición hacia las Subbéticas. La campiña situada en la cuenca está dominada por los cultivos herbáceos, con un régimen bienal, o de año y vez, en el que se alternan un año de cultivo de cereal de invierno, principalmente trigo y cebada, con otro curso de barbecho semillado; con periferia olivarera meridional, con una extensión de 260 km^2 , hoy en trance de invadir zonas mucho más amplias, que se continúa por el monocultivo oleícola de las Subbéticas, a costa de la cubierta forestal (López, 2002). Desde la década de 1930, la capacidad de regulación en la cuenca ha sido incrementada tanto en el cuerpo principal del agua como en sus tributarios. Estos es debido a la coincidencia no temporal de la demanda del agua y los períodos de disponibilidad a lo largo del año, un factor típico de áreas mediterráneas, pero también debido a los cambios en los usos del suelo hacia cultivos de regadío (E.Contreras, 2011).

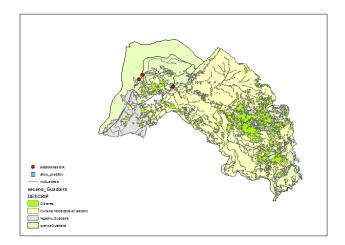


Figura 1: Situación de las estaciones de monitorización y principales usos del suelo de la cuenca del río Guadaira

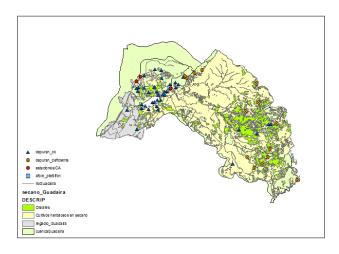


Figura 2: Situación de las depuradoras de aguas residuales y su funcionamiento

B. Datos y metodología

En programas de planificación y gestión de recursos hídricos, los análisis estadísticos y tendencias, así como las relaciones entre las concentraciones, las cargas y la descarga, son pasos importantes para la comprensión del comportamiento entre la variación de los parámetros de calidad del agua y el flujo de la corriente. Esta variación está afectada por muchos factores. Estos pueden ser formados por las diferentes sustancias presentes en el agua superficial debido a actividades en la cuenca, y pueden ser adicionalmente ocultados por eventos aleatorios. Además, los datos de flujo de corriente exhiben persistencia hidrológica y varianza estacional (Antonopoulos y Papamichail, 1991).

Para la realización del estudio se dispone de datos de calidad de aguas correspondientes a varios puntos de la red ICA en el tramo final del río Guadaira (fig. 1), de frecuencia mensual durante un período temporal que discurre aproximadamente entre los años 1981 y 2007, según compuesto. Además, se cuenta con los datos aportados por un punto de aforo no coincidente con los puntos de registro anteriores. Para realizar las simulaciones se ha utilizado el software comercial de computación numérica MATLAB (R).

1. Análisis de correlación entre las concentraciones y entre las cargas de soluto

Las concentraciones de soluto en una corriente de agua varían durante el tiempo. Una fuente principal de esta variación es la descarga de la propia corriente (Edwards, 1973; Pinol et al., 1992). La carga, o el producto de la concentración por el caudal, permite regular en parte estas variaciones debidas a la descarga. La propia descarga de la zona de estudio es la de una cuenca semiárida con

precipitación irregular y torrencial, y, consecuentemente, la variación de las concentraciones de los compuestos medidos en el agua superficial es elevada. Se han propuesto diferentes relaciones para analizar la correlación entre las concentraciones de las variables objetivo en cada estación, así como de las cargas de las mismas. Para este análisis se han utilizado relaciones polinómicas lineales f(x) = ax + b, potenciales $f(x) = ax^b$, y exponenciales $f(x) = a \cdot \exp(bx)$. Las relaciones han sido ajustadas mediante el método de mínimos cuadrados, con un intervalo de confianza del 95 %. A partir del análisis de la dispersión de datos, se establecen las relaciones que mejor correlacionan cada pareja de variables mediante el coeficiente de correlación de Pearson.

2. Análisis de correlación entre los puntos de registro

Además, se ha hallado la relación de cada variable entre las estaciones de monitorización, en aquellas que disponen de medidas de cada soluto en concreto, y cuyos valores hayan sido registrados en el mismo día. Para tal propósito, se ha enfrentado cada variable entre las estaciones, en el caso de que éstas dispongan de suficientes coincidencias temporales. Este análisis se ha realizado mediante el estudio de las relaciones lineales existentes en la dispersión de datos de cada pareja de estaciones. La regresión lineal implícita se ha ajustado por el método de mínimos cuadrados.

3. Rellenado de series temporales

El rellenado de las series temporales de concentraciones y cargas de cada soluto, se ha realizado en función de los resultados obtenidos del estudio de los análisis de correlación.

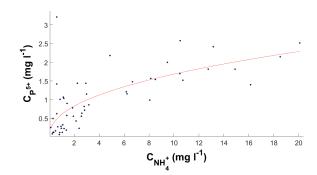
Para el rellenado de los huecos en las series temporales, se propone una simulación de cada soluto con los datos medidos de su homólogo relativo, y viceversa, a partir de la relación que fue establecida anteriormente: lineal, potencial de primer orden, o potencial de segundo orden. Para ello se realiza una calibración de la relación, y su posterior validación durante un período de tiempo en que ambas variables dispongan de datos registrados en el punto de control.

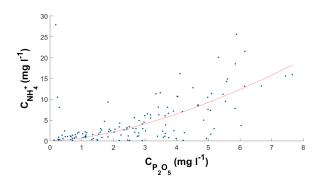
En la situación en que se disponga de una serie temporal sin datos de un parámetro concreto, se propone el rellenado de los valores desconocidos, mediante la simulación a partir de los datos de otro soluto con el que se correlacione, en cuanto éste disponga de datos en ese período de tiempo.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Relación entre los aportes de nitrógeno y fósforo en cada punto de control

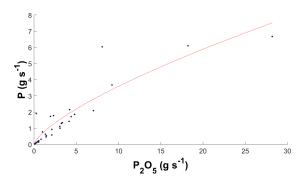
Se han relacionado los valores de los solutos disponibles en cada estación de monitorización, y obtenido las curvas de regresión que mejor se adaptan a las respectivas dispersiones de datos, así como los coeficientes de correlación y la raíz del error cuadrático medio respectivos. A continuación se presentan las correspondientes dispersiones obtenidas en cada punto de registro, cuyas regresiones permiten establecer una elevada correlación entre sí. El estudio de estas regresiones de calibrado permite determinar qué relaciones se ajustan con mayores correlaciones a los parámetros disponibles. Se ha encontrado que las relaciones potenciales de primer orden se ajustan bien en aquellos casos en que las variables tienen elevada correlación. También se encuentran correlaciones lineales y algunas relaciones potenciales de segundo orden.

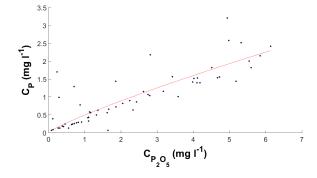


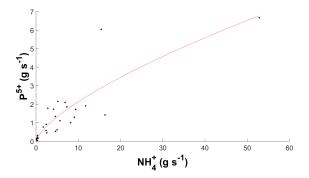


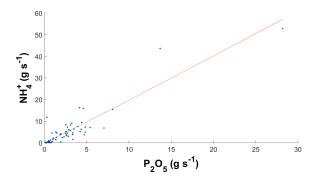
1. Alcalá de Guadaira

En primer lugar, se realiza el ajuste de las relaciones entre las variables objetivo para el período en el que los solutos en estudio se encuentran solapados temporalmente, en la estación de la red ICA correspondiente a Alcalá de Guadaira. En general, el período de valores registrados oscila entre 1981 y 2009, aunque esto depende del soluto en estudio. Se muestran a continuación los resultados que han mostrado mayor correlación en el ajuste de la dispersión de datos.







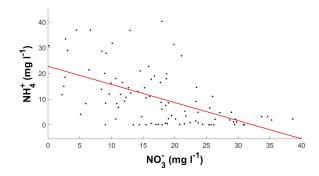


En la tabla II se muestran aquellas regresiones que ha sido posible realizar, a partir de las dispersiones de datos presentes en Alcalá de Guadaira. En este caso, las regresiones con mayores correlaciones se han ajustado bien a una curva potencial de primer orden, tanto en el caso de las concentraciones de soluto, como en el de las cargas de los mismos (tabla III). Además, se muestran los parámetros obtenidos en las ecuaciones de regresión: potenciales $(f(x) = ax^b)$, o lineales (f(x) = ax + b); junto con sus respectivos coeficientes de correlación y desviaciones.

Cuadro II: Relación entre concentraciones de solutos en la estación de Alcalá de Guadaira. Datos correspondientes al período 1981 - 2009.

Solutos	Regresión	a	b	R^2	RMSE
$P_2O_5 \ vs \ P^{5+}$	Potencial	0.4952	0.8461	0.6987	0.4188
$NH_4^+ \ vs \ P^{5+}$	Potencial	0.6117	0.4404	0.5035	0.5515
$NO_{2}^{-} \ vs \ P^{5+}$	Lineal	0.0286	0.9529	0.0065	0.7881
$NH_4^+ vs NO_2^-$	Potencial	2.306	0.1019	0.0191	2.469
$NO_3^- \ vs \ P^{5+}$	Lineal	-0.0149	1.377	0.1078	0.7444
$P_2O_5 \ vs \ NH_4^+$	Potencial	0.7112	1.593	0.3895	4.3200
$P_2O_5 \ vs \ NO_3^-$	Lineal	-1.4390	23.130	0.1882	13.900
$P_2O_5 \ vs \ NO_2^-$	Lineal	-0.0767	2.209	0.0217	2.426
$NO_3^- vs NH_4^+$	Lineal	-0.1125	7.4540	0.1147	5.111
$NO_3^- vs NO_2^-$	Lineal	0.0646	0.8005	0.1742	2.207

Se encuentran correlaciones aceptables en las relaciones entre las concentraciones de fósforo, fosfatos y amonio. Sin embargo, en el caso de las relaciones entre cargas de solutos, se observa una buena correlación entre los nitratos y el fósforo o el amonio. Esto puede ser debido a que aguas arriba de la estación de monitorización existen depuradoras en mal funcionamiento operativo (fig. 2), lo que puede ocasionar variabilidad en las concentraciones registradas, como puede ser el caso del fósforo y amonio, permitiendo que a pesar de la variabilidad tengan entre ambas un correcto ajuste; mientras que los valores de nitratos, con predisposición a provenir de contaminación difusa, no sufren de la misma variabilidad y, por tanto se relacionan peor en términos de concentración, aunque en las cargas se amortigüen estas variaciones.

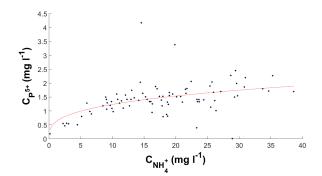


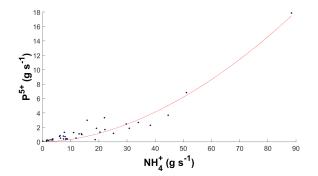
Cuadro III: Relación entre cargas de solutos en la estación de Alcalá de Guadaira. Datos correspondientes al período 1981 - 2009.

Solutos	Regresión	a	b	R^2	RMSE
$P_2O_5 \ vs \ P^{5+}$	Potencial	0.6951	0.7131	0.8316	0.7463
$NH_4^+ \ vs \ P^{5+}$	Potencial	0.4310	0.6944	0.7519	0.7889
$NO_2^- \ vs \ P^{5+}$	Lineal	0.1521	0.5091	0.8431	0.6275
$NH_4^+ vs NO_2^-$	Lineal	0.4402	0.9673	0.3257	5.486
$NO_3^- vs P^{5+}$	Potencial	0.3374	0.3982	0.4089	1.227
$P_2O_5 \ vs \ NH_4^+$	Potencial	1.8610	1.0250	0.8393	3.4910
$P_2O_5 \ vs \ NO_3^-$	Lineal	12	2.25	0.1086	107.6
$P_2O_5 \ vs \ NO_2^-$	Lineal	0.9721	-0.4404	0.4074	3.703
$NO_3^- vs NH_4^+$	Lineal	0.0211	3.956	0.1574	7.846
$NO_3^- vs NO_2^-$	Lineal	0.0241	1.045	0.3285	3.899

2. Puente de la carretera de Utrera

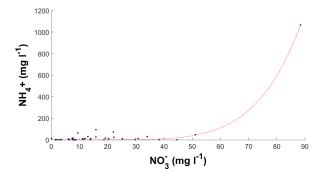
En el caso del puente de la carretera de Utrera se dispone de un menor número de datos que en las otras estaciones, y en algunas ocasiones no se ha podido determinar una relación por este motivo. Por esta misma razón se ha establecido una elevada correlación entre solutos, aunque con un bajo número de datos que dificulta su posterior aplicación, en los casos de las relaciones entre fosfato y amonio, y entre fosfato y nitrato en este punto de control.La dispersiones de valores que se muestran en las figuras siguiente, de fósforo y amonio, junto con las correspondientes al nitrato y amonio medido, son las que muestran las mejores correlaciones.





Cuadro IV: Relación entre concentraciones de solutos en la estación de Puente de la carretera de Utrera. Datos correspondientes al período 1981 - 2009.

Solutos	Regresión	a	b	c	R^2	RMSE
$P_2O_5 \ vs \ NH_4^+$	Pot. II	-0.263	-5.496	21.3	0.3952	11.53
$NH_4^+ \ vs \ P^{5+}$	Pot.	0.599	0.315		0.238	0.5181
$NO_{2}^{-} vs P^{5+}$	Lineal	-0.061	1.536		0.029	0.5900
$NO_3^- \ vs \ P^{5+}$	Lineal	-0.012	1.568		0.052	0.5831
$NH_4^+ vs NO_2^-$	Lineal	-0.059	2.581		0.094	1.5630
$P_2O_5 \ vs \ NO_3^-$	Lineal	-5.563	26.12		0.699	6.506
$P_2O_5 \ vs \ NO_2^-$	Lineal	-0.256	1.711		0.156	0.970
$NO_3^- vs NH_4^+$	Lineal	-0.705	22.73		0.307	9.034
Simaz. $vs P^{5+}$	Lineal	0.004	0.001		5E-4	6E-4
$Simaz. \ vs \ NH_4^+$	Lineal	-0.023	0.001		2E-4	0.004



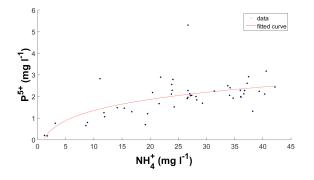
Cuadro V: Relación entre cargas de solutos en la estación de Puente de la carretera de Utrera. Datos correspondientes al período 1981 - 2009.

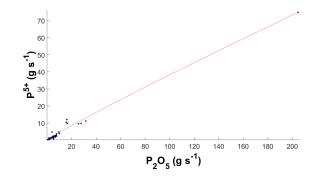
Solutos	Regresión	a	b	c	R^2	RMSE
$P_2O_5 \ vs \ NH_4^+$	Lineal	3.73	0.856		0.946	2.358
$NH_4^+ vs P^{5+}$	Pot.	0.005	1.82		0.939	0.759
$NO_{2}^{-} \ vs \ P^{5+}$	Lineal	0.165	1.004		0.857	1.18
$NO_3^- \ vs \ P^{5+}$	Pot.	0.325	0.574		0.860	1.167
$NH_4^+ vs NO_2^-$	Pot.II	0.0005	6.348	1.63	0.958	3.491
$P_2O_5 \ vs \ NO_3^-$	Lineal	2.364	8.317		0.313	9.292
$P_2O_5 \ vs \ NO_2^-$	Lineal	0.529	0.294		-0.106	2.352
$NO_3^- vs NH_4^+$	Lineal	4.8E-9	5.827		0.979	25.2
Simaz. $vs P^{5+}$	Lineal	0.013	0.001		0.007	9E-4
$Simaz. \ vs \ NH_4^+$	Lineal	-0.051	0.003		0.009	0.006

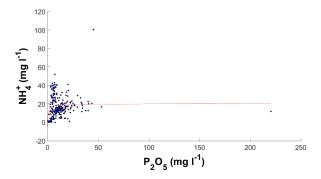
En la tabla IV se hallan las bajas correlaciones generales entre las concentraciones de las variables medidas, correspondientes a los aportes de soluto. Mientras que, en la tabla V, se muestran elevados coeficientes de correlación entre las cargas de los mismos. Como en el caso de la estación de Alcalá de Guadaira, las correlaciones de las cargas en las que intervienen los iones nítricos y nitrosos son elevadas en la mayoría de ocasiones, sin embargo, las que se dan con los nitratos y nitritos son realmente bajas en cuanto a concentraciones de soluto, exceptuando el caso del nitrato con el amonio. Esto puede ser debido posiblemente al mismo motivo que fue expuesto en la estación situada en Alcalá, aunque el menor número de valores registrados dificulta el análisis en esta estación, y se ha de tener en cuenta que este punto de control recibe una menor influencia de los vertidos de las depuradoras cuvo funcionamiento no es el adecuado. En esta ocasión, además de las regresiones lineales y potenciales de primer orden, también se pueden encontrar relaciones potenciales de segundo orden $(f(x) = ax^b + c)$.

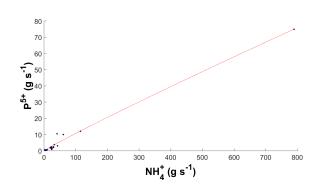
3. Puente Copero

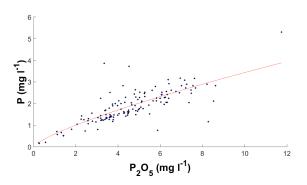
El punto de registro situado en Puente Copero muestra valores análogos a los hallados en Alcalá de Guadaira en algunos casos, con medidas de aceptable correlación de concentraciones entre sí, como son las relaciones del fósforo, tanto con el amonio como con el fosfato, siempre con modelos de regresión potencial de primer o segundo orden. Como sucedía en la estación situada en Utrera, en algunas ocasiones no se ha podido establecer relación debido a la escasez de coincidencias entre los valores medidos, como ocurre con la terbutilazina y la simazina en sus respectivas relaciones con el amonio.







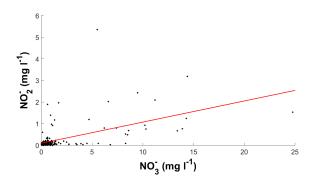


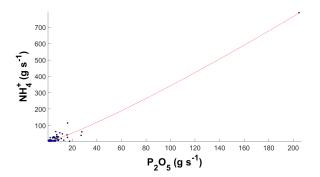


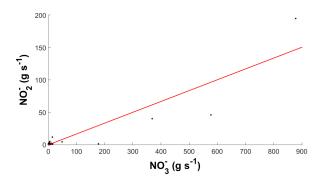
nida en Alcalá, en cuanto a los compuestos con mejores regresiones: amonio frente a fósforo, y fosfato frente a fósforo; pero además, y con mayor número de datos que los disponibles en Utrera, se observa bastante correlación entre nitratos y nitritos, a pesar de que ninguno de estos solutos presenta buena relación con los demás. Estos compuestos proceden fundametalmente de contaminación difusa, mientras que amonios, fosfatos y fósforo, proceden en gran medida tanto de la fertilización como de los residuos industriales y de depuradoras de aguas residuales. También hay que tener en cuenta que en Puente Copero los aportes pueden estar diluidos, debido a que esta estación recibe la influencia mareal.

Se muestran los modelos regresivos seleccionados, sus parámetros ajustados al período completo de solapamiento, y correspondientes correlaciones en la tabla (VI) para las dispersiones de concentraciones, y en la tabla (VII) con las dispersiones de cargas de las diferentes variables implicadas.

Se puede observar una correlación similar a la obte-







Cuadro VI: Relación entre concentraciones de solutos en la estación de Puente Copero. Datos correspondientes al período 1981 -2009.

Solutos	Regresión	a	b	c	R^2	RMSE
$P_2O_5 \ vs \ NH_4^+$	Pot. II	-7.64	-0.578	20.5	0.0317	11.75
$NH_4^+ \ vs \ P^{5+}$	Pot. II	0.149	0.149	-3.41	0.3975	0.6756
$P_2O_5 \ vs \ P^{5+}$	Pot.	0.589	0.766		0.62	0.4733
$NO_3^- \ vs \ P^{5+}$	Lineal	-0.029	1.953		0.0628	0.7373
$NH_4^+ vs NO_2^-$	Lineal	-0.006	0.332		0.0198	0.5158
$NO_3^- vs NH_4^+$	Lineal	-0.052	2.971		0.0194	4.397
$NO_3^- vs NO_2^-$	Lineal	0.098	0.095		0.301	0.46
$NO_{2}^{-} \ vs \ P^{5+}$	lineal	-0.614	2.260		0.112	0.8724
Simaz. $vs P^{5+}$	Lineal	0.014	0.002		0.0007	0.0005
$Simaz. \ vs \ P_2O_5$	Pot 2	-2E-5	-0.42	5E-3	0.0565	0.0014
$Terb. \ vs \ P_2O_5$	Pot. II	-1.26	0.2257	5.03	0.0165	1.381
Terb. $vs P^{5+}$	Pot. II	-0.27	0.1216	1.89	0.002	0.5423

Cuadro VII: Relación entre cargas de solutos en la estación de Puente Copero. Datos correspondientes al período 1981 - 2009

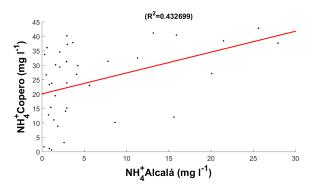
Solutos	Regresión	a	b	c	R^2	RMSE
$P_2O_5 \ vs \ NH_4^+$	Potencial	1.619	1.163		0.971	11.34
$NH_4^+ vs P^{5+}$	Potencial	0.140	0.942		0.989	0.168
$P_2O_5 \ vs \ P^{5+}$	Potencial	0.514	0.936		0.987	1.16
$NO_3^- \ vs \ P^{5+}$	Potencial 2	-16	-0.065	21.0	0.093	9.5
$NH_4^+ vs NO_2^-$	Lineal	0.016	0.633		0.0443	5.026
$NO_3^- vs NH_4^+$	Lineal	0.138	6.885		0.025	57.55
$NO_3^- vs NO_2^-$	Lineal	0.167	-0.283		0.847	6.469
$NO_{2}^{-} \ vs \ P^{5+}$	Potencial 2	-56.82	-0.039	66.7	0.199	11.86
$Sim. vs P^{5+}$	Lineal	0.043	0.001		0.003	0.001
$Sim. vs P_2O_5$	Potencial 2	-2E-5	-0.497	0.006	0.462	0.002
Terb. $vs P_2O_5$	Potencial 2	492.5	0.003	-486.4	0.512	1.836
Terb. $vs P^{5+}$	Potencial 2	-6.508	-0.06	8.877	0.449	0.79

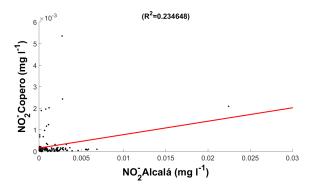
B. Relación entre los aportes de soluto en las diferentes estaciones

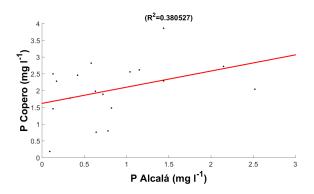
Se representan las dispersiones de datos, de cada variable, medidos entre dos estaciones distintas. La primera estación que se encuentra según el curso del río Guadaira corresponde al punto de control de Alcalá, siguiendo aguas abajo la situada en el puente de la carretera de Utrera, y posteriormente el punto de registro de Puente

Copero.

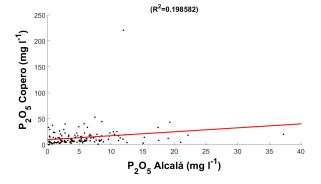
No se han establecido coincidencias temporales entre las estaciones de Alcalá de Guadaira y del Puente de la carretera de Utrera, y se han encontrado pocas medidas coincidentes entre este último y la estación de Puente Copero en el caso de los fosfatos, y cuya relación no es concluyente. Los resultados que se muestran a continuación corresponden a las correlaciones halladas entre Alcalá de Guadaira y Puente Copero.

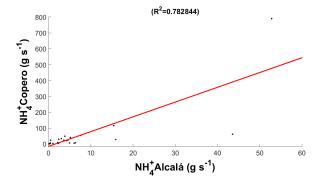




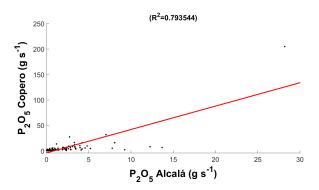


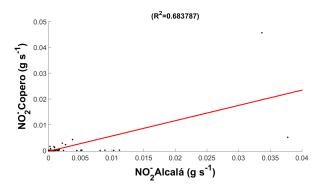
Las representaciones de valores halladas entre Alcalá y Puente Copero, presentan en algunos casos datos dispersos y poco correlativos, aunque dentro del rango normal de concentraciones, como son los casos del amonio y fósforo. Sin embargo, en los nitratos y fosfatos, existen datos que se encuentran fuera del rango habitual de valores, y que pueden afectar en gran medida al resultado. Esto puede ser debido a aportes puntuales que afectan en mayor medida a una de las estaciones, en detrimento

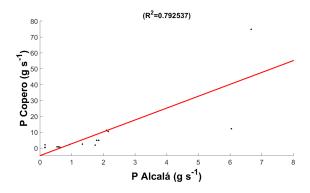




de la otra. En las dispersiones de cargas, se encuentra amortiguada la influencia de la descarga, aunque posiblemente influídos por los supuestos aportes puntuales mencionados.







C. Rellenado de series de aportes de compuestos derivados de nitrógeno y fósforo

Se han hallado relaciones proporcionales para algunos solutos registrados en las diferentes estaciones de medida. Se procede a realizar la calibración de estas relaciones en períodos temporales propicios para poder disponer de suficientes datos posteriores de validación. La parametrización de las calibraciones se muestra en las tablas correspondientes de cada uno de los puntos de control.

En la calibración se ha utilizado generalmente un período anterior al año 2000, en los casos en que se dispusiera de valores para ese período. En la siguiente figura se muestran los valores registrados de precipitación, escorrentía, y aportes de nitratos, fósforo, fosfatos y amonio, entre noviembre del 2000 y noviembre del 2002. Se puede extraer que al no existir datos de aforo en el período julio 2001 - febrero 2002, las simulaciones de los rellenos de cargas se han realizado hasta el mes de julio en los casos en que se ha utilizado ese rango temporal.

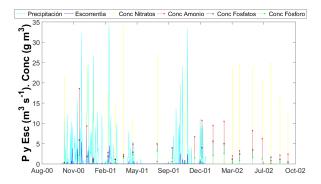


Figura 3: Precipitación, escorrentía y concentraciones medidas

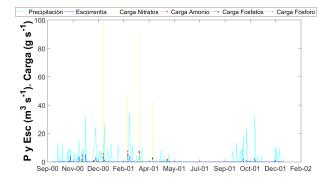
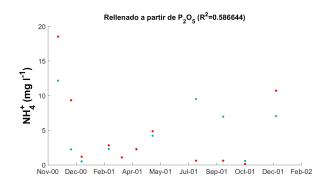
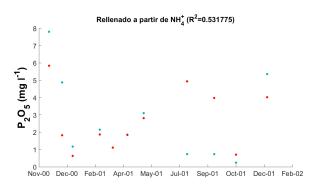


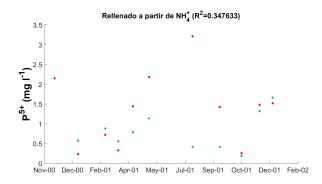
Figura 4: Precipitación y escorrentía medidas, carga calculada

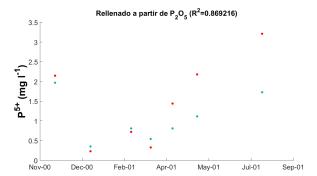


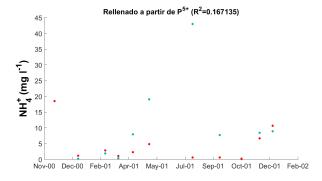
1. Alcalá de Guadaira

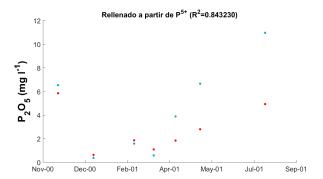
En las figuras siguientes se observan los resultados de las simulaciones realizadas en la validación del rellenado de las series temporales de datos de calidad de aguas a partir de otra variable relacionada. En algunos casos el rellenado de la serie de concentraciones no es satisfactorio, aunque sí lo es el correspondiente a la serie de cargas.

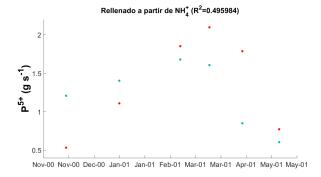


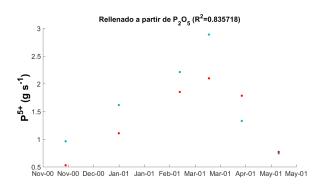


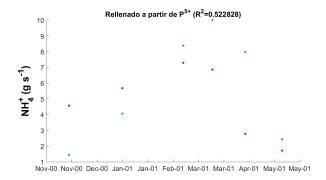


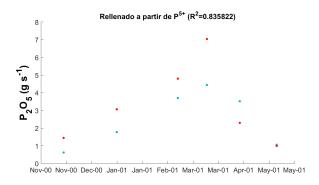


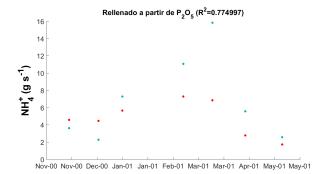




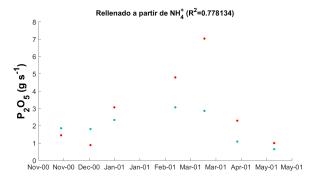








Los casos en que se produce un resultado poco satisfactorio de la simulación de algún valor de la serie se encuentran en su mayoría en aquellos períodos temporales con elevada precipitación y escorrentía, como ocurre en los meses invernales, principalmente entre noviembre y enero; y también en los momentos en que la precipitación fue poco cuantiosa pero el aporte de soluto en el suelo fue elevado; como pasa especialmente en los meses de julio y agosto con la fertilización del olivo, siendo meses de reducida o nula precipitación. Según la teoría de la descarga de las aguas subsuperficiales de Sklash y Farvonden (1979), esto puede ser debido a que exceptuando los períodos de mayores precipitaciones, los hidrógrafos de escorrentía se encuentran dominados por los flujos subsuperficiales, pudiendo encontrar concentraciones elevadas de solutos en períodos temporales en que haya poca o nula precipitación y escorrentía, como también menciona Gao (2004). En ambas situaciones, el rellenado estadístico de los valores de las series temporales no es satisfactorio.



Cuadro VIII: Rellenado de series de aportes de solutos en la estación de Alcalá de Guadaira. Datos correspondientes al período 1981 - 2009

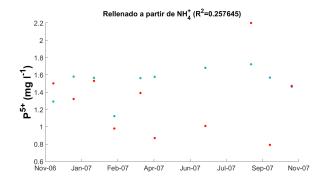
	0	calibrado		b	R^2
		<nov'00< td=""><td></td><td></td><td></td></nov'00<>			
		<nov'00< td=""><td></td><td></td><td></td></nov'00<>			
$NH_4 \ vs \ P_2O_5$	Pot	<nov'00< td=""><td>0.929</td><td>1.457</td><td>0.2953</td></nov'00<>	0.929	1.457	0.2953

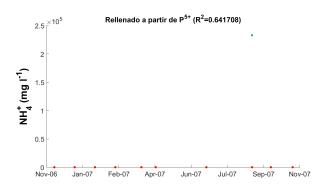
Cuadro IX: Rellenado de series de cargas de solutos en la estación de Alcalá de Guadaira. Datos correspondientes al período 1981 - 2009

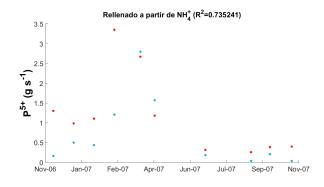
		calibrado		b	R^2
$P_2O_5 \ vs \ P$	Pot	<nov'00< td=""><td>0.5023</td><td>0.7743</td><td>0.8412</td></nov'00<>	0.5023	0.7743	0.8412
$NH_4 \ vs \ P$					
$NH_4 \ vs \ P_2O_5$	Pot	<nov'00< td=""><td>2.574</td><td>0.6945</td><td> 0.8798 </td></nov'00<>	2.574	0.6945	0.8798

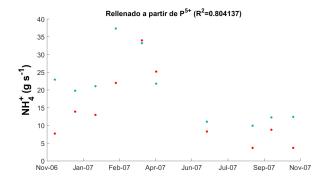
2. Puente carretera Utrera

En el puente de la carretera de Utrera se encontraron pocas relaciones satisfactorias, y el rellenado de éstas es pobre debido en gran medidad a la escasez de datos con que fueron calibradas las relaciones.









Cuadro X: Rellenado de series de aportes de solutos en la estación de Puente de la carretera de Utrera. Datos correspondientes al período 1981 - 2009

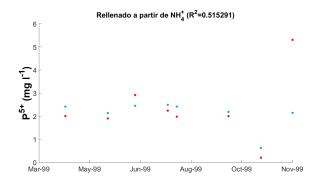
Solutos		calibrado		b	c	R^2
$NH_4^+ vs P$						0.246
$NO_3^- vs NH_4^+$	Lineal	<nov'06< th=""><th>-0.687</th><th>22.14</th><th></th><th>0.316</th></nov'06<>	-0.687	22.14		0.316

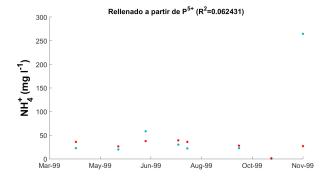
Cuadro XI: Rellenado de series de cargas de solutos en la estación de Puente de la carretera de Utrera. Datos correspondientes al período 1981 - 2009

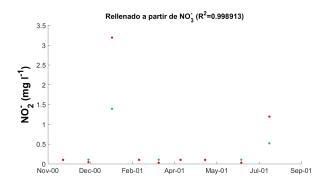
		calibrado			c	- "
		<nov'06< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td></nov'06<>				
$NO_3^- vs NH_4^+$	Pot	<nov'06< td=""><td>1.97E-9</td><td>6.03</td><td></td><td>0.9864</td></nov'06<>	1.97E-9	6.03		0.9864

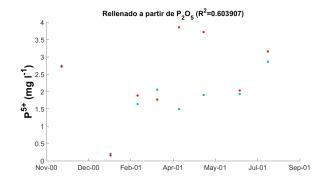
3. Puente Copero

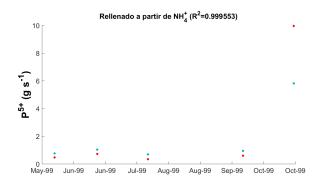
En esta estación de monitorización se encuentran casos extremos de rellenado en que la simulación de la serie de concentraciones realiza un rellenado muy poco correlacionado, mientras que la que se puede encontrar en el rellenado de la serie de cargas es muy elevada.

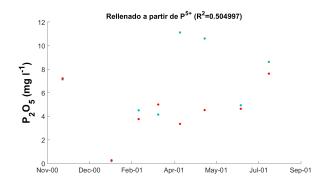


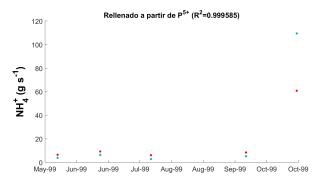


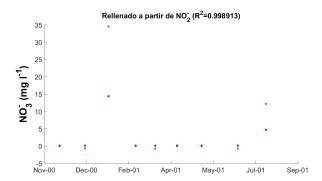


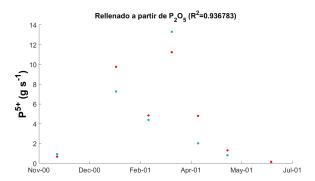


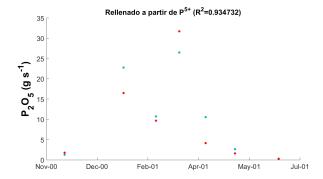


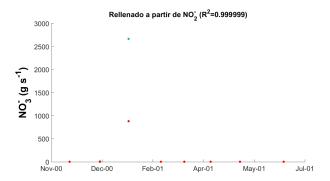












Rellenado a partir de NO₃ (R²=0.999999)

200

150

150

Nov-00

Dec-00

Feb-01

Apr-01

May-01

Jul-01

Como se mencionó en el rellenado estadístico correspondiente a Alcalá de Guadaira, en la estación de Puente Copero también se produce la misma situación de desajuste en los momentos en que la escorrentía y precipitación tienen valores extremales, y en los momentos en que no hay apenas precipitación pero existen elevados aportes. Esta última situación puede ser debida a la fertilización del olivar, que se da principalmente entre los meses de marzo y octubre, y cuyos aportes pueden ser transportados por medio de las aguas subterráneas. Se puede observar en las relaciones entre el fósforo y fosfato que las mayores diferencias entre los valores medidos y los simulados se encuentran en abril y mayo, pudiendo ser debido a cualquiera de las dos situaciones mencionadas: escorrentía o flujo subsuperficial.

Cuadro XII: Rellenado de series de aportes de solutos en la estación de Puente Copero. Datos correspondientes al período 1981 - 2009

Solutos	Reg	calibrado	a	b	c	R^2
$P_2O_5 \ vs \ P^{5+}$		<nov'00< td=""><td></td><td></td><td></td><td>0.615</td></nov'00<>				0.615
$NH_4^+ vs P^{5+}$	Pot	<mar'99< td=""><td>0.5837</td><td>0.3958</td><td></td><td>0.549</td></mar'99<>	0.5837	0.3958		0.549
$NH_4^+ vs P_2O_5$	Pot II	<nov'00< td=""><td>13.33</td><td>-0.3526</td><td></td><td>0.044</td></nov'00<>	13.33	-0.3526		0.044
$NO_3^- vs NO_2^-$	Lineal	<nov'00< td=""><td>0.09</td><td>0.098</td><td></td><td>0.233</td></nov'00<>	0.09	0.098		0.233
$Terb. vs P_2O_5$					4.347	0.033
Terb. $vs P^{5+}$	Pot II	<nov'06< td=""><td>-0.6696</td><td>1.939</td><td>1.685</td><td>0.023</td></nov'06<>	-0.6696	1.939	1.685	0.023

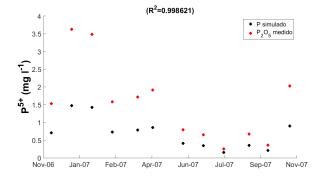
Cuadro XIII: Rellenado de series de cargas de solutos en la estación de Puente Copero. Datos correspondientes al período 1981 - 2009

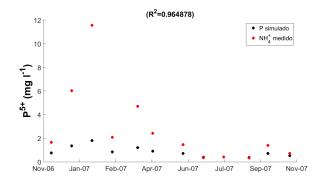
Solutos	Reg	calibrado	a	b	R^2
$P_2O_5 \ vs \ P^{5+}$	Pot	<nov'00< th=""><th>0.5374</th><th>0.9278</th><th>0.9902</th></nov'00<>	0.5374	0.9278	0.9902
$NH_4^+ \ vs \ P^{5+}$		<mar'99< th=""><th></th><th></th><th></th></mar'99<>			
$NH_4^{5+} vs P_2O_5$	Pot	<nov'00< td=""><td>1.512</td><td>1.175</td><td>0.9727</td></nov'00<>	1.512	1.175	0.9727
$NO_3^- vs NO_2^-$	Lineal	<nov'00< td=""><td>0.073</td><td>0.128</td><td>0.866</td></nov'00<>	0.073	0.128	0.866
Terb. $vs P_2O_5$	Pot	<nov'06< td=""><td>7.923</td><td>0.519</td><td>0.64</td></nov'06<>	7.923	0.519	0.64
Terb. $vs P^{5+}$	Pot	<nov'06< td=""><td>2.781</td><td>0.500</td><td>0.661</td></nov'06<>	2.781	0.500	0.661

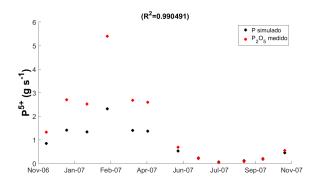
D. Mejora de la continuidad temporal de las series de aporte de N y P

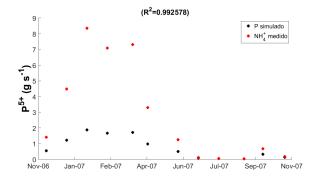
Se han rellenado las series temporales de aquellas variables disponibles que mostraban una elevada proporcionalidad lineal o potencial. Se propone una simulación en la estación de Alcalá de Guadaira, que dispone de datos de datos de fósforo hasta el año 2003, y además tiene datos disponibles de fosfato y amonio hasta el año 2008. De esta manera es posible realizar una simulación de rellenado de la serie temporal de un soluto en un período sin valores disponibles de éste, y compararlos con los datos registrados de otras variables con las que se correlaciona: fósforo a partir de datos medidos de fosfatos, en el primer caso, y amonio en el segundo. A partir de la calibración realizada para el conjunto de datos disponibles en cada estación, se lleva a cabo una simulación entre los meses de noviembre de 2006 y noviembre de 2007.

Los resultados mejoran de manera notable los obtenidos en el rellenado de la serie del fósforo a partir del amonio entre noviembre de 2000 y julio de 2001. Esto es debido posiblemente a que en la calibración realizada para esta simulación se han tenido en cuenta los datos medidos de fósforo hasta el año 2003, significando una mejoría en la calibración de la curva de regresión. Aunque también podría influir una menor fertilización en los meses estivales del año en estudio, ya que se observa que las mayores difencias entre valores medidos y simulados se dan en los meses invernales durante este año.









E. Conclusiones

El rellenado tanto de los huecos de las series temporales de datos de calidad de aguas, como de series temporales sin datos disponibles de la variable en estudio, puede ser realizado a escala puntual con un elevado grado de fiabilidad, pudiéndose inferir valores de un parámetro a partir de otro, exceptuando aquellas situaciones en que los valores máximos superan un determinado umbral, y que se corresponden normalmente con aportes de descarga mayores, o en aquellos períodos temporales en que la precipitación y escorrentía son menores, pero cuyos aportes de soluto al suelo se transfieren a las aguas subsuperficiales, y que se dan en situaciones de elevada fertilización, o debidos a vertidos industriales o de depuradoras de aguas residuales, sobre todo en períodos soleados o templados. En estas situaciones, el modelado físico de la transferencia de químicos al flujo de escorrentía sería más preciso.

El conjunto de valores disponibles es así mismo de gran importancia a la hora de predecir fiablemente una serie temporal de calidad de aguas, por lo que los resultados de las regresiones serán tanto más fiables cuantos más datos se dispongan para establecer las relaciones y, además, se aprecia la notable importancia de una correcta monitorización en las mismas escalas temporales.

REFERENCIAS

¹B. Gao, M. T. Walter, T. S. Steinhuis, W. L. Hogarth, J. Y. Parlange, Rainfall induced chemical transport from soil to runoff: theory and experiments, Journal of hydrology, 295 (2004) 291–304, 2004.

²M. G. Sklash, R. N. Farvolden, The role of groundwater in storm runoff, Journal of hydrology, 43(1979)45-65, 1979.

³Vassilis Z. Antonopoulos, Dimitris M. Papamichail and Konstantina A. Mitsiou, *Statistical and trend analysis of water quality and quantity data for the Strymon River in Greece*, Hydrology and Earth System Sciences, 5(4), 679–691, 2001.

⁴E. Contreras, M. J. Polo, C. Aguilar, *PhD dissertation: Aportes fluviales desde las cuencas vertientes al estuario del Guadalquivir y sus efectos en la calidad del agua*

⁵E. Contreras, Methodology for the assessment of the variability in the non-point source pollution potential in Mediterranean watersheds), Journal of Environmental Management, 2011.

⁶E. Contreras, M. J. Polo, Measurement frequency and sampling spatial domains required to characterize turbidity and salinity events in the Guadalquivir estuary (Spain), Nat. Hazards Earth Syst. Sci, 12, 2581-2589, 2012.

⁷A. López, Los grandes temas del sistema físico-ambiental de Andalucía y sus implicaciones humanas, Revista de estudios regionales N° 63 PP. 17-63, 2002.

⁸J. S. G. McCulloch, M. Robinson, *History of forest hydrology*, Journal of Hydrology, 150 (1993) 189-216.

⁹L. L. Bellido, Guía práctica de la fertilización racional de los cultivos en España

¹⁰A. A. Halim, M. T. Latif, A. Ithnin, Ammonia removal from aqueous solution using organic acid modified activated carbon, World Applied Sciences Journal 24 (1): 01-06, 2013.

¹¹M. A. Pérez, A. I. Cerveto, M. C. Glacial, Adsorción de amoníaco en la zeolita del yacimiento Tasajera, Revista CENIC Ciencias Químicas, Vol. 35, No. 1, 2004.

¹²A. T. Mengesha, PhD dissertation: Characterizing phosphate desorption kinetics from soil: An approach to predicting plant available phosphorus University of Pretoria, 2008.

¹³K. El Mabrouki, J. M. Rodríguez, J. J. Cruz San Julián, Estudio de la movilidad del fosfato a través del suelo: experiencias en discontinuo (batch) y en columnas, Estudios de la Zona No Sa-

turada del Suelo R. Muñoz-Carpena, A. Ritter, C. Tascón. ISBN 84-699-1258-5, Tenerife, 1999. $^{14}{\rm P.}$ Maillard, N. A. Pinheiro, A spatial-statistical approach for mo-

 $deling\ the\ effect\ of\ non\text{-}point\ source\ pollution\ on\ different\ water$ quality parameters in the Velhas river watershed, Brazil, Journal of Environmental Management 86, 158-170, 2008.