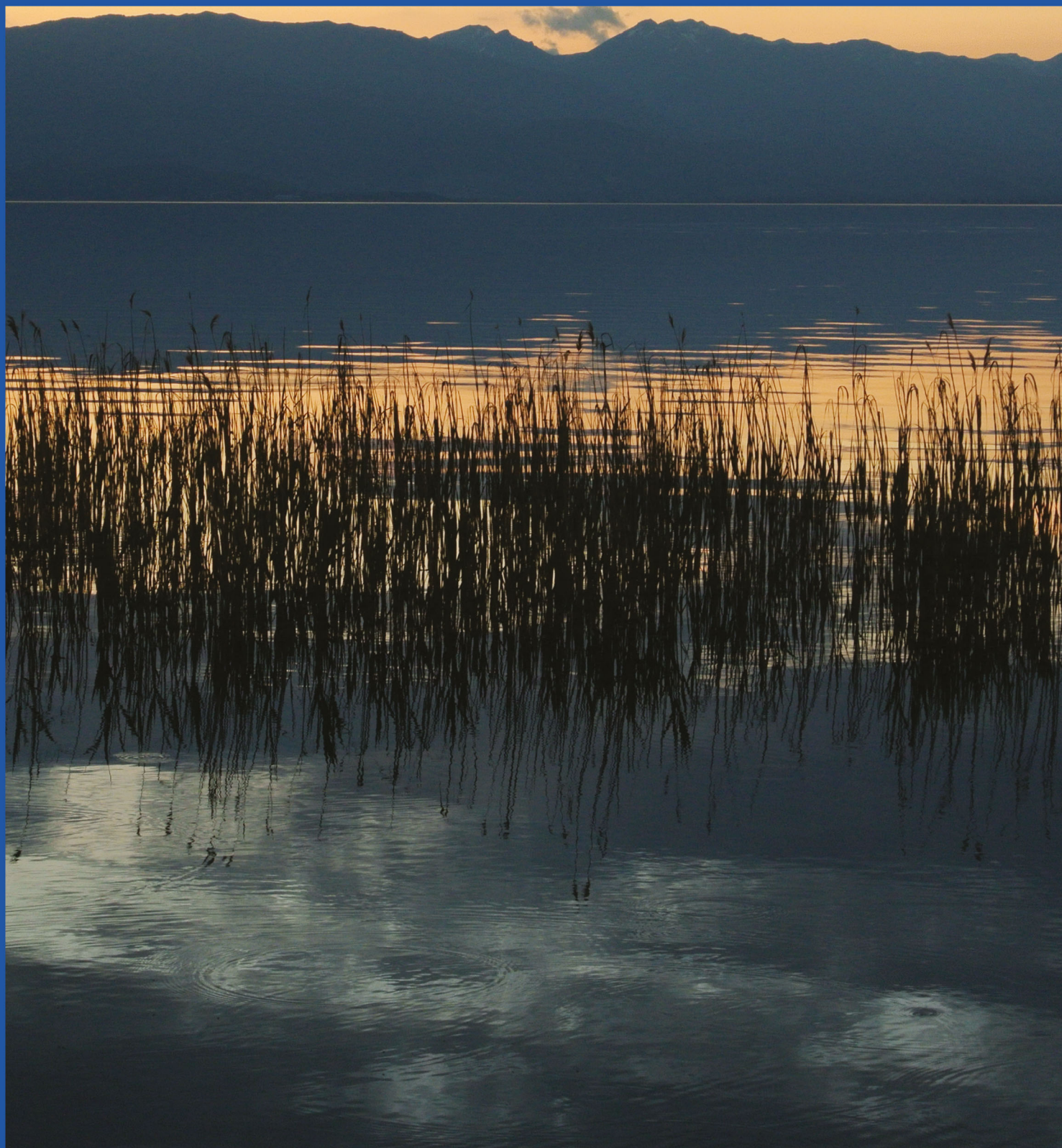




ISSN 2007-2422

Tecnología y Ciencias Agua



Lago Ohrid, Macedonia. Foto: Francisco Javier Aparicio Mijares.



Tecnología y Ciencias del Agua

Consejo Editorial

Dr. Adrián Pedrozo Acuña
Director General
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Editor en Jefe
Dr. Álvaro Alberto Aldama Rodríguez
Consultor Independiente, México

Editor en Agua y Energía
Dr. Rodolfo Alvarado Montero
Consultor independiente, Holanda

Editora en Calidad del Agua
Dra. Julia Elena Prince Flores
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Editor en Tratamiento del Agua
Dr. Adalberto Noyola Robles
Universidad Nacional Autónoma de México

Editor en Ciencias Hidroagrícolas
Dr. Jaime Garatuza Payán
Instituto Tecnológico de Sonora, México

Editora en Ciencias Sociales
Dra. María Luisa Torregrosa y Armentia
FLACSO, México

Editor en Gestión del Agua
Dr. Agustín Breña Naranjo
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Editor en Hidráulica
Dr. Patricio Catalán
Universidad Técnica Federico Santamaría, Chile

Editora en Hidrología Subterránea
Dra. Graciela Herrera Zamarrón
Universidad Nacional Autónoma de México

Editor en Hidrología Superficial
Dr. Martín Alfonso Gutiérrez López
Universidad Autónoma del Estado de Querétaro, México

Editor en Innovación Científica y Tecnológica
Dr. Salvador Peña Haro
Photrack AG, Suiza

Secretario Técnico
Mtro. Alberto Rojas Rueda
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Coordinadora editorial
Lic. Helena Rivas López
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua

Coordinación Editorial
Seguimiento del proceso de arbitraje:
Elizabeth Peña Montiel, Josefa Figueroa Miranda y
Luis Áviles Ríos
Marcación y XML: Luisa Guadalupe Ramírez Martínez
Webmaster: Claudia P. Martínez

Comité Editorial

• **Dr. Alcides Juan León Méndez**, Centro de Investigaciones Hidráulicas, Cuba • **Dr. Aldo Iván Ramírez Orozco**, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, México • **Dr. Alejandro López Alvarado**, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile • **Dra. Alma Chávez Mejía**, Universidad Nacional Autónoma de México • **Dr. Andrei S. Jouravlev**, Comisión Económica para América Latina y el Caribe, Chile • **Dr. Andrés Rodríguez**, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina • **Dra. Anne Margrethe Hansen Hansen**, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua • **Dr. Ariosto Aguilar Chávez**, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua • **Dr. Armando Guevara Gil**, Pontificia Universidad Católica, Perú • **Dr. Arturo Marciano**, Asociación Internacional de Ingeniería e Investigaciones Hidráulicas, Venezuela • **Dra. Aziza Akhmouch**, Organisation for economic Cooperation and Development, Francia • **Dr. Carlos Chairez Araiza**, consultor, México • **Dr. Carlos Cruickshank Villanueva**, Universidad Nacional Autónoma de México • **Dr. Carlos Díaz Delgado**, Universidad Autónoma del Estado de México • **Dr. Carlos E. Puente**, University of California, EUA • **Dr. Cleverson Vitorio Andreoli**, Centro Universitario Unifae, Brasil • **Dr. Daene C. McKinney**, University of Texas at Austin, Estados Unidos • **Dr. Daniel Murillo Licea**, Centro de Investigaciones y Estudios Superiores en Antropología Social, México • **Dr. Eduardo A. Varas Castellón**, Pontificia Universidad Católica, Chile • **Dr. Emmanuel Galindo Escamilla**, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México • **Dr. Enrique Cabrera Marcet**, Universidad Politécnica de Valencia, España • **Dr. Enrique Playán Jubillar**, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, España • **Dr. Eric Rendón Schneir**, Universidad Nacional Agraria La Molina, Perú • **Dr. Erick R. Bandala**, Desert Research Institute, Reno, EUA • **Dr. Ernesto José González Rivas**, Universidad Central de Venezuela • **Dr. Federico Estrada**, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, España • **Dr. Gerardo Buelna**, Centre de Recherche Industrielle Québec, Canadá • **Dra. Gabriela Eleonora Moeller Chávez**, Universidad Politécnica del Estado de Morelos, México • **Dr. Gueorguiev Tzatchkov Velitchko**, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua • **Ing. Héctor Garduño Velasco**, consultor, México • **M.I. Horacio Rubio Gutiérrez**, Comisión Nacional del Agua, México • **Dr. Ismael Aguilar Barajas**, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, México • **Dr. Ismael Mariño Tapia**, Instituto Politécnico Nacional, México • **Dr. Ismael Piedra Cueva**, Universidad de la República, Uruguay • **Dr. Iván Obando Camino**, Universidad de Talca, Chile • **Dr. Jaime Iván Ordóñez Ordóñez**, Universidad Nacional, Bogotá, Colombia • **Dr. Joaquín Rodríguez Chaparro**, Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino, España • **Dr. José Ángel Raynal Villaseñor**, Universidad de las Américas, Puebla, México • **Dr. José D. Salas**, University of Colorado, EUA • **Dr. José Joel Carrillo Rivera**, Universidad Nacional Autónoma de México • **Dr. José Luis Pimentel Equihua**, Colegio de Postgraduados, México • **José María Gómez Espín**, Universidad de Murcia, España • **M.C. Juan Andrés Martínez Álvarez**, Universidad Nacional Autónoma de México • **Dr. Juan B. Valdes**, The University of Arizona, EUA • **Dr. Juan Pedro Martín Vide**, Universidad Politécnica de Cataluña, España • **Dr. Julio Kuroiwa Zevallos**, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú • **Dr. Karim Acuña Askar**, Universidad Autónoma de Nuevo León, México • **Dra. Luciana Coutinho**, Universidad de Do Minho, Portugal • **Dr. Luis F. León Vizcaino**, Waterloo, University, Canadá • **Dr. Luis Teixeira**, Instituto de Mecánica de Fluidos e Ingeniería Ambiental, Uruguay • **Dra. Luisa Paré Ouellet**, Universidad Nacional Autónoma de México • **Dr. Manuel Contijoch Escontria**, consultor • **Dr. Marcos von Sperling**, Universidad Federal de Minas Gerais, Brasil • **Dra. María Claudia Campos Pinilla**, Pontificia Universidad Javeriana, Colombia • **Dra. María Rafaela De Saldanha Matos**, Laboratorio Nacional de Ingeniería Civil, Portugal • **Dra. María Teresa Oré**, Pontificia Universidad Católica del Perú • **Dra. María Victoria Vélez Otálvaro**, Universidad Nacional de Colombia • **M.I. Mercedes Esperanza Ramírez Camperos**, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua • **Dr. Michel M. Rosengaus Moshinsky**, consultor, México • **Dr. Miguel A. Medina**, Duke University, EUA • **Dr. Moisés Berezowsky Verduzco**, Universidad Nacional Autónoma de México • **Dr. Omar A. Miranda**, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Argentina • **Dr. Oscar L. Palacios Vélez**, Colegio de Postgraduados • **Dra. Natalia Uribe Pando**, Water Lex, Suiza • **Dr. Óscar F. Ibáñez Hernández**, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, México • **Dr. Paulo Salles Alfonso de Almeida**, Universidad Nacional Autónoma de México • **Dr. Rafael Val Segura**, Sistema de Aguas de la Ciudad de México • **Dr. Rafael Pardo Gómez**, Instituto Superior Politécnico • **Dr. Ramón Domínguez Mora**, Universidad Nacional Autónoma de México • **Dr. Ramón Fuentes Aguilar**, Instituto de Innovación en Minería y Metalurgia, Chile • **Dr. Ramón Ma. Gutiérrez Serret**, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, España • **Ing. Raquel Duque**, Asociación Internacional de Ingeniería e Investigaciones Hidráulicas, Colombia • **Dr. Raúl Antonio Lopardo**, Instituto Nacional del Agua, Argentina • **Dr. Rodolfo Silva Casarín**, Universidad Nacional Autónoma de México • **Dr. Serge Léonard Tamari Wagner**, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua • **Dr. Simón González Martínez**, Universidad Nacional Autónoma de México • **Dr. Tomás Martínez Saldaña**, Colegio de Postgraduados, México • **Dr. Víctor Hugo Alcocer Yamanaka**, consultor • **Dra. Ximena Vargas Mesa**, Universidad de Chile •



Artículos (originales) *Articles (original)*

Artículos (traducción) *Articles (translation)*

Diseño y validación de un sistema de adsorción de cromo hexavalente en efluentes de curtiembre usando cáscara de naranja y salvado de trigo

Edinson Fabián Monroy-Avila
Monika Cristina Echavarría-Pedraza
Dora Luz Gómez-Aguilar

Design and validation of a system for hexavalent chromium adsorption in tannery effluents using orange peel and wheat bran

Edinson Fabián Monroy-Avila
Monika Cristina Echavarría-Pedraza
Dora Luz Gómez-Aguilar

1

Estimación de la evapotranspiración de referencia con datos de temperatura: una comparación entre técnicas de cálculo convencionales y de inteligencia artificial en una región cálida-subhúmeda

Luis Alberto Ramos-Cirilo
Victor Hugo Quej-Chi
Eugenio Carrillo-Ávila
Everardo Aceves-Navarro
Benigno Rivera-Hernández

Estimation of reference evapotranspiration from temperature data: A comparison between conventional calculation and artificial intelligence techniques in a warm-sub-humid region

Luis Alberto Ramos-Cirilo
Victor Hugo Quej-Chi
Eugenio Carrillo-Ávila
Everardo Aceves-Navarro
Benigno Rivera-Hernández

32

Impact of chemical and microbiological water quality on bacterial community assemblage of San Juan River (Sierra del Rosario, Biosphere Reserve, Cuba)

Jeny A. Larrea-Murrell
Tristano Bacchetti-De-Gregoris
Mayra Heydrich-Pérez
Daysi Lugo-Moya
Abraham Estéve-Núñez
Karina Boltes-Espínola
Marcia M. Rojas-Badía

Impacto de la calidad química y microbiológica del agua sobre la estructura de la comunidad bacteriana del río San Juan (Sierra del Rosario, Reserva de la Biosfera, Cuba)

Jeny A. Larrea-Murrell
Tristano Bacchetti-De-Gregoris
Mayra Heydrich-Pérez
Daysi Lugo-Moya
Abraham Estéve-Núñez
Karina Boltes-Espínola
Marcia M. Rojas-Badía

82

Lead, chromium, nickel, copper and zinc levels in Sargassum species reached the coasts of Dominican Republic during 2019: A preliminary evaluation for the use of algal biomass as fertilizer and animal feeding

Pamela Tejada-Tejada
Yaset Rodríguez-Rodríguez
Luis Enrique Rodríguez de Francisco
Omar Paíno-Perdomo
Carlos José Boluda

Niveles de plomo, cromo, níquel, cobre y zinc en especies de Sargassum llegadas a las costas de República Dominicana durante 2019: una evaluación preliminar para el uso de la biomasa algal como fertilizante y en alimentación animal

Pamela Tejada-Tejada
Yaset Rodríguez-Rodríguez
Luis Enrique Rodríguez de Francisco
Omar Paíno-Perdomo
Carlos José Boluda

124

Ajuste de la distribución no estacionaria GVE11 a través de momentos L

Daniel Francisco Campos-Aranda

Fitting of the non-stationary distribution GEV11 through L moments

Daniel Francisco Campos-Aranda

164

Tensiones en la gobernanza desde abajo: sistemas independientes de agua en el municipio de Huajuapán de León, Oaxaca, México

Hugo Morales-Juárez
Elia María del Carmen Méndez-García

Tensions in governance from below: Independent water systems in the municipality of Huajuapán de León, Oaxaca, Mexico

Hugo Morales-Juárez
Elia María del Carmen Méndez-García

204

Impacts of climate change versus land use change on recent Lijiang River flood regime, South China

Junfeng Dai
Saeed Rad
Jingxuan Xu
Sytharith Pen
Lei Gan
Xiaobing Chen
Chen Wenjiang Yu
Shuaipu Zhang

Impactos del cambio climático frente al cambio del uso del suelo en el reciente régimen de inundaciones del río Lijiang, Sur de China

Junfeng Dai
Saeed Rad
Jingxuan Xu
Sytharith Pen
Lei Gan
Xiaobing Chen
Chen Wenjiang Yu
Shuaipu Zhang

257

Bioadsorption of methyl orange and methylene blue contained in water using as bioadsorbent natural brushite (nDCPD)
Estefania Joaquín-Medina
Laura Patiño-Saldivar
Alba A. Ardilas A.
Mercedes Salazar-Hernández
Jose A. Hernández

Bioadsorción de naranja de metilo y azul de metileno contenidos en agua usando brushita natural (nDCPD) como bioadsorbente
Estefania Joaquín-Medina
Laura Patiño-Saldivar
Alba A. Ardilas A.
Mercedes Salazar-Hernández
Jose A. Hernández

304



Contenido

Notas (originales) **Notes (original)**

Using 2D-hydraulic modelling together with SfM and YouTube to estimate peak discharge
Andy Giler-Ormaza
Jonathan L. Carrivick
Mark W. Smith



Contents

Notas (traducción) **Notes (translation)**

Usando modelado hidráulico en 2D junto con SfM y YouTube para estimar caudal pico
Andy Giler-Ormaza
Jonathan L. Carrivick
Mark W. Smith

348

Calidad de agua del río Puyo y afluentes, Pastaza, Ecuador
Ricardo Vinicio Abril-Saltos
Patricia Abigail Armas-Chugcho
Washington Patricio Chamorro
Víctor Eduardo Toscano-Salazar
Darwin Javier Sucoshañay-Villalva
Fabricio Antonio Ríos-Rodríguez

Water quality of Puyo River and tributaries, Pastaza, Ecuador
Ricardo Vinicio Abril-Saltos
Patricia Abigail Armas-Chugcho
Washington Patricio Chamorro
Víctor Eduardo Toscano-Salazar
Darwin Javier Sucoshañay-Villalva
Fabricio Antonio Ríos-Rodríguez

379

DOI: 10.24850/j-tyca-2021-03-01

Artículos

Diseño y validación de un sistema de adsorción de cromo hexavalente en efluentes de curtiembre usando cáscara de naranja y salvado de trigo

Design and validation of a system for hexavalent chromium adsorption in tannery effluents using orange peel and wheat bran

Edinson Fabián Monroy-Avila¹, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3757-9442>

Monika Cristina Echavarría-Pedraza², ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7684-5673>

Dora Luz Gómez-Aguilar³, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5722-9063>

¹Universidad Manuela Beltrán, Magister en Tecnologías para el Manejo de Aguas y Residuos, Bogotá, Colombia, ingenierofabianm@gmail.com

² Universidad Manuela Beltrán, Docente de Ingeniería Ambiental, Bogotá, Colombia, monikepe@hotmail.com

³ Universidad Pedagógica de Colombia, Docente Universidad Pedagógica de Colombia, Bogotá, Colombia, dgomez@pedagogica.edu.co

Autor para correspondencia: Edinson Fabián Monroy-Avila,
ingenierofabianm@gmail.com

Resumen

Este estudio se ha centrado en proponer un sistema de adsorción a escala piloto capaz de remover las altas concentraciones de cromo hexavalente presentes en las aguas residuales del proceso de curtido que son vertidos directamente al río Bogotá. Se realizó la evaluación de dos bioadsorbentes en agua sintética utilizando bioadsorbentes de naranja y trigo. Para ello, en el laboratorio y mediante el floculador (test de jarras) y técnicas de colorimetría se validó la capacidad de remoción de la naranja y el trigo, con un diámetro de 850 μm a pH 1, pH 3 y pH 5 en agua sintética; de allí se seleccionaron las condiciones y el adsorbente más eficiente para posteriormente aplicarlo en aguas residuales; finalmente se diseñó y validó el sistema de adsorción a escala piloto que simulara las condiciones del laboratorio. Los resultados muestran que en el agua sintética las condiciones más eficientes de los adsorbentes fueron a pH 1 y pH 3 para la naranja con una remoción del 68 % y el trigo de 33 %, respectivamente. Al momento de aplicar el adsorbente de naranja a pH 1 en aguas residuales en el floculador, la remoción fue del 37 % de Cr (VI), mientras que la validación del sistema arrojó una eficiencia media del 58 % de resultados significativos para la implementación del sistema en el sector de las curtiembres.

Palabras clave: curtiembre, adsorción, remoción de contaminantes, compuestos de cromo

Abstract

This study has focused on a pilot system. A pilot capable of removing the high amounts of hexavalent chromium present in the waters of the tanning process that are dumped directly into the Bogotá River. The evaluation of bioadsorbents in synthetic water was carried out with orange and wheat bioadsorbents. To do this in the laboratory and using the Flocculator (Jar Test) and Colorimetry Techniques, the removal capacity of orange and wheat with a diameter of 850 μm at pH 1, pH 3 and pH 5 in synthetic water is validated; in this way, the conditions were selected and the adsorbent was more applied in the wastewater; finally, a pilot scale biosystem was designed and validated that simulated the laboratory conditions. The results shown in synthetic water are the most efficient conditions of the absorbents: pH 1 and pH 3 for orange with a removal of 68 % and wheat 33 %, respectively. At the time of applying the orange adsorbent at pH 1 in wastewater in the flocculator, the removal was 37 % Cr (VI), while the validation of the biosystem yielded an average efficiency of 58 % significant results for the implementation of the biosystem in the tanneries sector.

Keywords: Tanning, adsorption, removal of contaminants, chromium compounds

Recibido: 06/08/2019

Aceptado: 27/07/2020

Introducción

El proceso de curtido es la transformación de las pieles microbiológicamente inestables en cuero estable mediante la reticulación y el secado parcial de las proteínas (Vilardi, Ochando, Stoller, Verdone, & Palma, 2018); para ello se emplean agentes curtientes, como sales de cromo, que tienen el potencial de estabilizar las fibras proteicas de la piel, mediante la formación de complejos tipo quelatos que evitan la descomposición y el deterioro del cuero (Alcaldía Mayor de Bogotá, 2010).

Según Arias (2013), las industrias en Colombia dedicadas a la actividad de curtido se encuentran en su mayoría en el norte de Cundinamarca, municipios de Chocontá y Villapinzón, donde se concentra el 81.3 % de las curtiembres que existen en todo Colombia (Escobar, Ubaque, & Bohórquez, 2012); este sector industrial ocasiona problemas sociales, económicos y ambientales de gran magnitud (Barba, Ballester, Patiño, & Callejas, 2013). El más fuerte es la contaminación del recurso hídrico con sustancias químicas altamente tóxicas (CAR, 2014).

La generación de cromo se da en el proceso unitario del curtido. Una vez que éste entra en contacto con la materia orgánica presente en las aguas residuales se oxida de cromo trivalente (Cr III) a cromo hexavalente (Cr VI), dependiendo del pH de la solución, la concentración total de Cr, y la presencia de compuestos oxidantes y reductores (Jobby, Jha, Yadav, & Desai, 2018); es altamente tóxica para la biota acuática y la población que utiliza el recurso aguas abajo (Barba *et al.*, 2013). De este modo, las altas concentraciones de Cr VI en los efluentes industriales de las curtiembres (Hongrui *et al.*, 2017) y la falta de tratamientos eficientes (Artuz, Martinez, & Morales, 2011) representan riesgos muy altos para la salud humana y el ecosistema del río Bogotá (Díaz & Granada, 2016; Castillo *et al.*, 2004).

De acuerdo con Tejada-Tovar, Villabona-Ortiz y Ruiz-Rangel (2012), entre las tecnologías más eficientes para remover metales pesados se destacan la precipitación, ultrafiltración, ósmosis inversa, intercambio iónico, electrodiálisis, oxidación, reducción, filtración, tratamiento electroquímico y tecnologías de membrana, entre otras (Garces & Coavas, 2012), con eficiencias cercanas al 99 %; sin embargo, y a pesar de su eficiencia, el alto costo de instalación y mantenimiento de estas tecnologías hace cada vez más compleja la implementación en pequeñas y medianas empresas, situación que conlleva a que cada día las curtiembres sigan generando vertimientos altamente contaminantes y las autoridades ambientales tengan que sellarlas.

Sin embargo, en los últimos años han surgido alternativas viables y amigables con el ambiente, entre ellas se destacan la fitorremediación,

biorremediación, desorción térmica y bioadsorción (Ocampo-Barrero, 2012); esta última es de las más sencillas, pues permite a ciertos materiales de origen natural retener y concentrar en la superficie sustancias y compuestos de diversa naturaleza química presentes en disoluciones acuosas, incluyendo metales pesados (Izquierdo, 2010).

Según Jobby *et al.* (2018), los compuestos de Cr (VI) son oxidantes fuertes que se reducen con facilidad a Cr (III) en presencia de donantes de electrones orgánicos o inorgánicos, lo cual favorece la remediación mediante métodos físicos, químicos y/o biológicos. Un ejemplo de ello son las investigaciones que emplean la técnica de la bioadsorción de cromo VI, entre las que cabe mencionar la investigación realizada por Singh, Hasan, Talat, Singh y Gangwar (2009), quienes usaron salvado de trigo; en el estudio adelantado por González *et al.* (2010) se emplearon soluciones con cáscara de naranja; la investigación de Singha, Kumar, Bhattacharya y Das (2011) buscó medir la eliminación de iones Cr (VI) a partir de soluciones acuosas; y por último, la investigación de Garces y Coavas (2012) evaluó la cáscara de naranja modificada con quitosano para la remoción de Cr.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue evaluar el potencial de remoción de la naranja y el salvado de trigo en solución acuosa y en aguas residuales de curtiembre, con el fin de diseñar y evaluar un sistema viable de implementación en la industria de las curtiembres.

Materiales y métodos

Las aguas residuales se recolectaron en la curtiembre Rodríguez Melo, ubicada en el kilómetro 66 en la zona industrial, entre el municipio de Villapinzón y Chocontá.

El diseño experimental utilizado fue 2k, siendo el diseño que describen los experimentos más adecuados para conocer el efecto que tienen k factores sobre una respuesta y descubrir si interaccionan entre sí. Así, se trabajaron dos factores variables, que fueron pH con tres niveles (1, 3 y 5), y tipo de adsorbente con dos niveles (cáscara de naranja, salvado de trigo); los factores constantes fueron el agua residual, diámetro del adsorbente, tiempo de mezcla y velocidad en la agitación.

Los bioadsorbentes utilizados fueron salvado de trigo y cáscara de naranja; el primero se obtuvo en el comercio y se tamizó a 850 micras; mientras que la cáscara de naranja se obtuvo mediante la recolección de frutos similares en color y especie, luego se limpiaron, se secaron a 105 °C durante 12 horas en el horno, y posteriormente se trituraron y se tamizaron a 850 micras.

Los análisis de cromo hexavalente se desarrollaron en los laboratorios de química de la Universidad Manuela Beltrán mediante la técnica de colorimétrica de difenilcarbazida.

Para preparar el agua sintética con una concentración de 1 000 ppm ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) de iones de Cr (VI) se necesitó emplear 0.56 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, que se diluyó en 0.2 litros de agua destilada; de esta solución se prepararon cinco patrones por cada escala de pH en las concentraciones de 0.2, 0.5, 1, 1.5 y 2 ppm, que se acidificaron con H_2SO_4 1 N para obtener los pH 1 - 3 y 5; luego se adicionaron 0.5 ml de difenilcarbazida, y finalmente se aforó con H_2SO_4 0.2 N en un balón de 25 ml, y de este modo se obtuvieron las curvas de calibración del espectrofotómetro con una longitud de onda de 540 nanómetros.

De la solución de 1 000 ppm se prepararon soluciones de 10, 20, 30 y 50 ppm mediante las ecuaciones de dilución; posterior a ello se realizó el procedimiento de la Figura 1, el cual se realizó seis veces por cada absorbente.

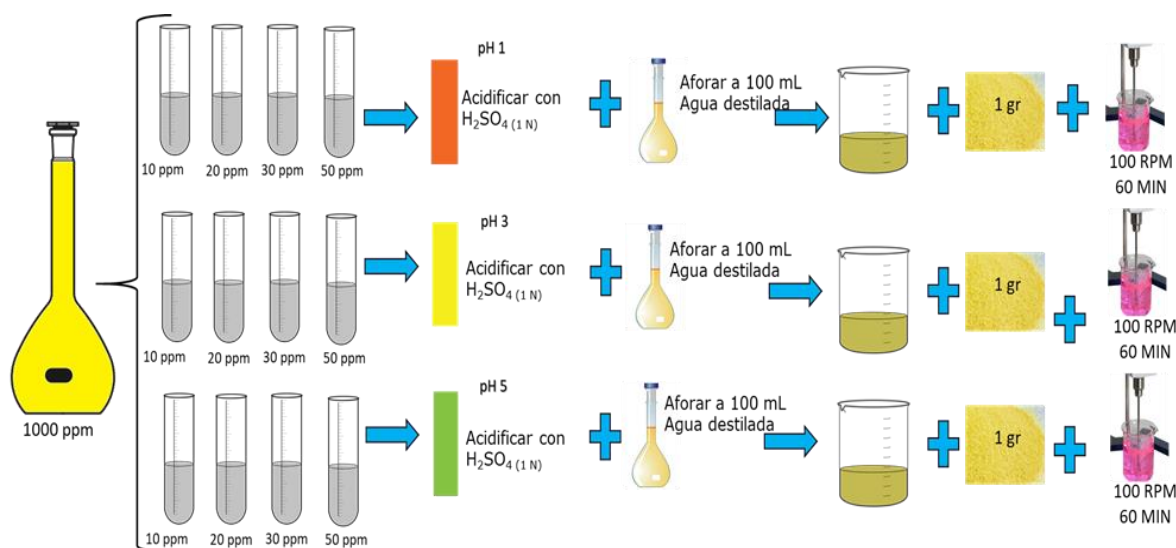


Figura 1. Diagrama experimental de la investigación.

Luego de los 60 minutos de agitación, se hizo un filtrado de la solución, de la cual se tomaron alícuotas de 5 ml, a las que se les adicionó 0.5 ml de difenilcarbazida, 5 ml de H_2SO_4 1 N y H_2SO_4 a 0.2 N para completar el aforo a 25 ml; de este modo se tomaron las lecturas de absorbancia y se calcularon los porcentajes de remoción de Cr VI.

Una vez culminada la primera fase en agua sintética se procedió a seleccionar el pH y el adsorbente más eficiente, el cual se aplicó en aguas residuales de la curtiembre Rodríguez Melo; en esta fase se prepararon soluciones de 20 40 y 60 ppm, aforando a 100 ml de agua destilada; luego se acidificó con H_2SO_4 1 N; se adicionó el adsorbente, e inició el proceso de agitación. Este procedimiento se realizó ocho veces por cada concentración.

Diseño y evaluación del sistema

Terminada la evaluación del adsorbente en el agua residual, se procedió a diseñar y evaluar el sistema de adsorción a escala piloto. Para el diseño del sistema se emplearon las ecuaciones heurísticas; para agitadores mecánicos, las ecuaciones de placas inclinadas, partiendo de un tanque de forma de cilíndrica; y para la zona de fondo del sistema se tuvieron en

cuenta los teoremas de Bernoulli y Torricelli, pues los fondos de un depósito son los más influyentes en la agitación y desde allí se redireccionan los flujos del líquido.

El sistema electrónico se programó mediante el *software Arduino 1.8.5*, buscando comandos de funcionamiento automáticos y estandarizados en el tablero digital. Por último, los análisis estadísticos se realizaron con el paquete de *software Arena* mediante la herramienta *Input Analyzer*.

Luego de diseñar y construir el sistema se realizaron las simulaciones con agua residual de la curtiembre, tomando un volumen de 30 l, al que se adicionaron 300 g de adsorbente (10 g/l) y 300 ml de ácido sulfúrico 1N para acidificar la solución a pH a 1. Pasados 60 minutos de agitación constante a 100 RPM se llevaron a cabo los análisis de colorimetría y lecturas de absorbancia.

Resultados

De acuerdo con la Figura 2, la remoción media de Cr VI utilizando salvado de trigo en agua sintética fue del 28 %; en pH 1, la remoción máxima fue del 67 % en el patrón de 10 ppm y la remoción mínima fue del 5 % con

una confianza del 95 % en el patrón de 50 ppm, siendo la remoción media de este pH del 31 %.

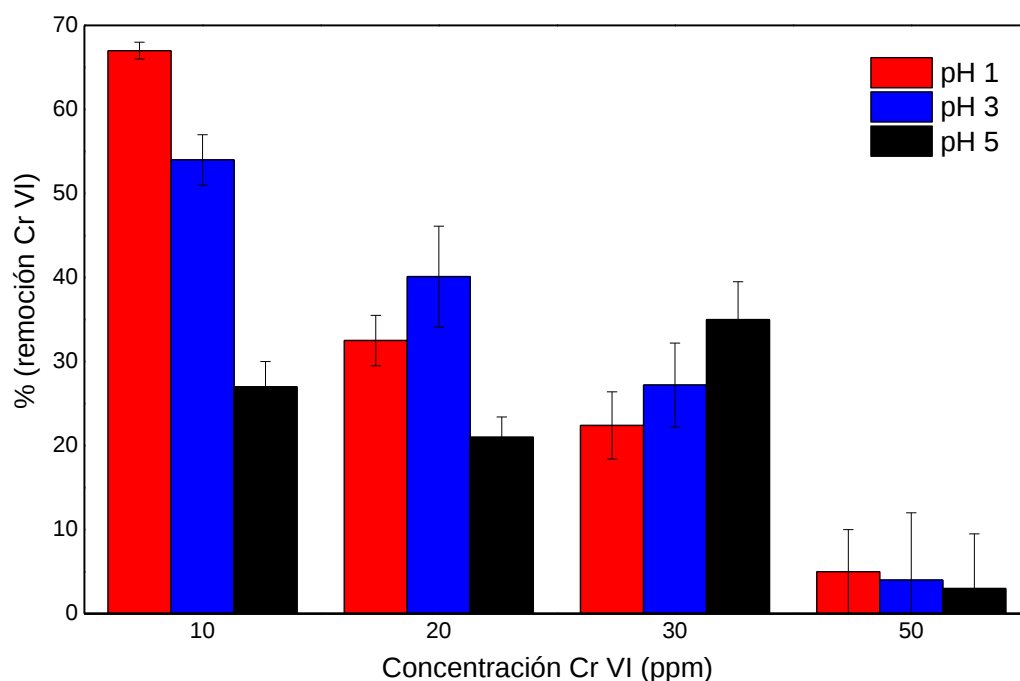


Figura 2. Rangos de remoción de cromo VI con salvado de trigo.

Para el pH 3, la remoción media de cromo VI fue del 34 %, fluctuando entre el 54 % (10 ppm) y el 4% (50 ppm); en pH 5 se encontró que la remoción media de iones de cromo VI fue del 19 %. En dicho Ph, la remoción máxima fue del 35 % a 30 ppm y la mínima del 3 % en 50 ppm eficiencias poco significativas en la remoción de cromo VI. Finalmente se encontró que la remoción más alta en función del pH empleando salvado de trigo fue en pH 3.

Los resultados para el adsorbente de naranja presentaron una remoción media del 42 %. En la Figura 3 se evidencia que la máxima remoción de Cr VI a pH 1 fue del 88 % en el patrón de 10 ppm y el más bajo de 31 % en el patrón de 50 ppm, siendo la remoción media del 68 % con un nivel de confianza del 95 %.

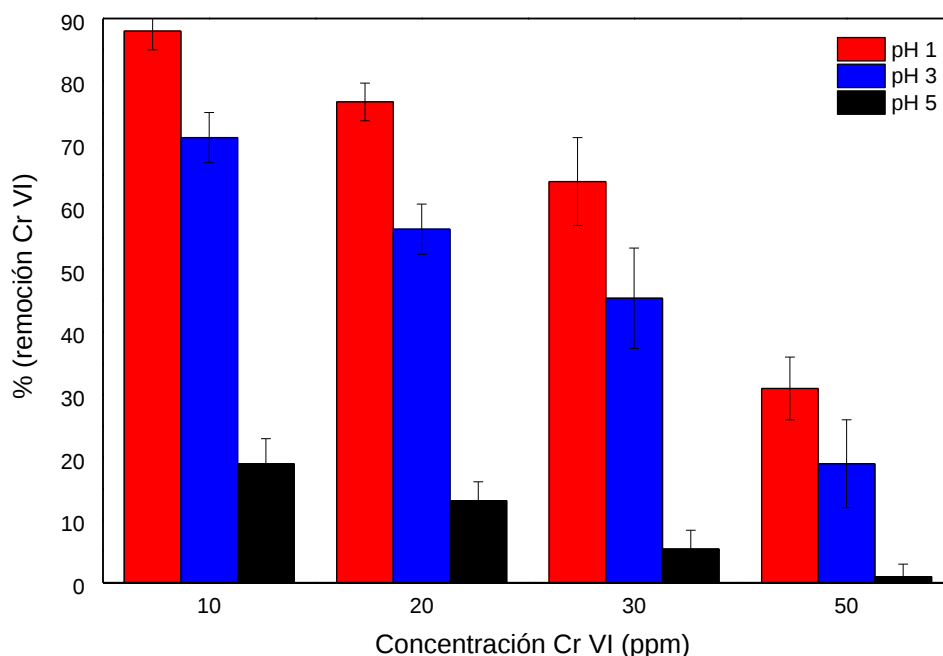


Figura 3. Rangos de remoción de cromo VI con cáscara de con naranja.

Los rangos de remoción para pH 3 corresponden a 71 % en un patrón de 10 ppm y 19 % para 50 ppm, siendo la remoción media del 49 %, mientras que en pH 5 el adsorbente de cáscara de naranja presentó un comportamiento variable, donde el valor máximo de remoción fue del

19 % (10 ppm) y el mínimo 1 % (50 ppm), lo cual conlleva a que la remoción media de la cáscara de naranja a pH 5 fuera del 9 %.

Una vez evaluadas las concentraciones y los rangos de remoción de los dos adsorbentes se seleccionaron las condiciones de pH más adecuadas para la remoción de cromo hexavalente en aguas residuales. Según la Figura 4, en la que se interponen los resultados de cada pH y cada adsorbente, se encuentra que la cáscara de naranja a pH 1 es la más eficiente.

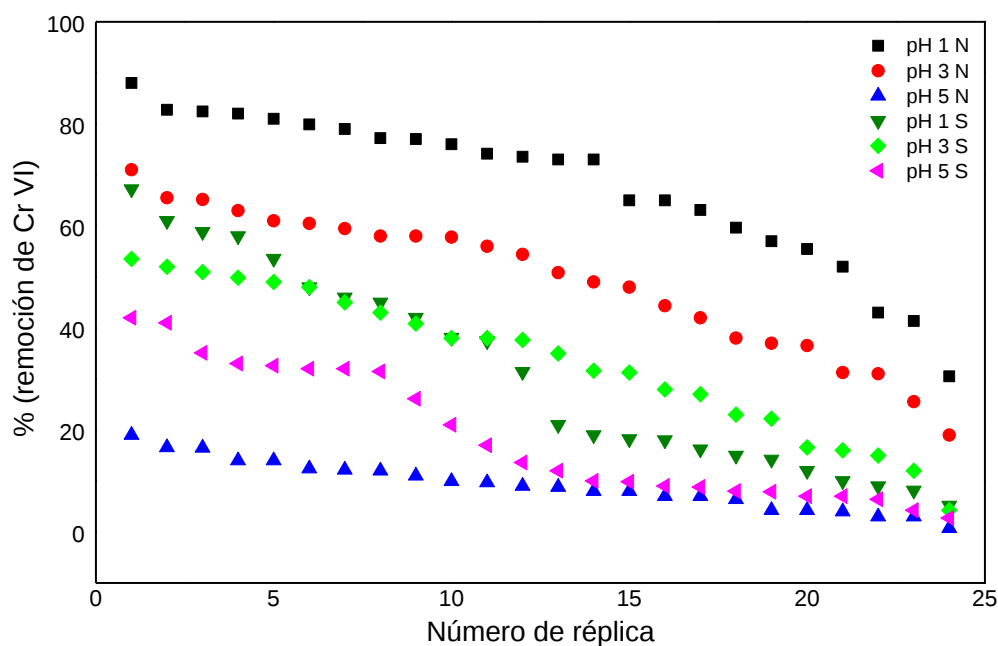


Figura 4. Rangos de remoción de los adsorbentes en función del pH.

Con el Input Analyzer del Arena se determinó el tipo de distribución no normal y la prueba de Kruskal-Wails, prueba que se aplicó para los dos adsorbentes (naranja y salvado de trigo), en función de los pH (pH 1 y pH 3, pH 5); la hipótesis consintió en evaluar si la naranja y el salvado de trigo eran eficientes para la remoción de cromo hexavalente en aguas de Curtiembre, de donde se concluye que el adsorbente que no tiene rangos de remoción similar es el salvado de trigo, dado que existen diferencias estadísticamente significativas.

En la Tabla 1 se encuentra la caracterización química del agua en la curtiembre Rodríguez Melo, allí se identificó que los altos niveles de cromo VI se generan en el proceso unitario del curtido.

Tabla 1. Resultados de la caracterización del agua residual.

Parámetros	Desencalado	Pelambre	Curtido	Teñido
pH	9.32	12.07	4.81	3.95
Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$	18.25	6.22	10.36	12.33
DQO ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	-----	2 946.8	2 964.4	1 715.3
cromo Total ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	1.24	8.81	1 363.4	13.96
Cromo (VI) ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	-----	-----	112.8	7.2

El agua residual problema presentó una concentración inicial de 1 363.4 ppm de cromo total y 112.8 ppm de Cr VI, la cual se acidificó con H_2SO_4 1 N hasta obtener el pH 1, condiciones en las cuales se procedió a adicionar el adsorbente de naranja.

De acuerdo con la Figura 5, la adsorción de los iones metálicos de Cr VI a pH 1 en agua residual con cáscara de naranja en distintos patrones de concentración permitió encontrar que no existen diferencias estadísticamente significativas entre las distintas concentraciones de cromo, pues para el patrón de 20 ppm, la remoción media fue del 39 %, para el de 40 ppm del 38 % y para la escala de 60 ppm del 34 %.

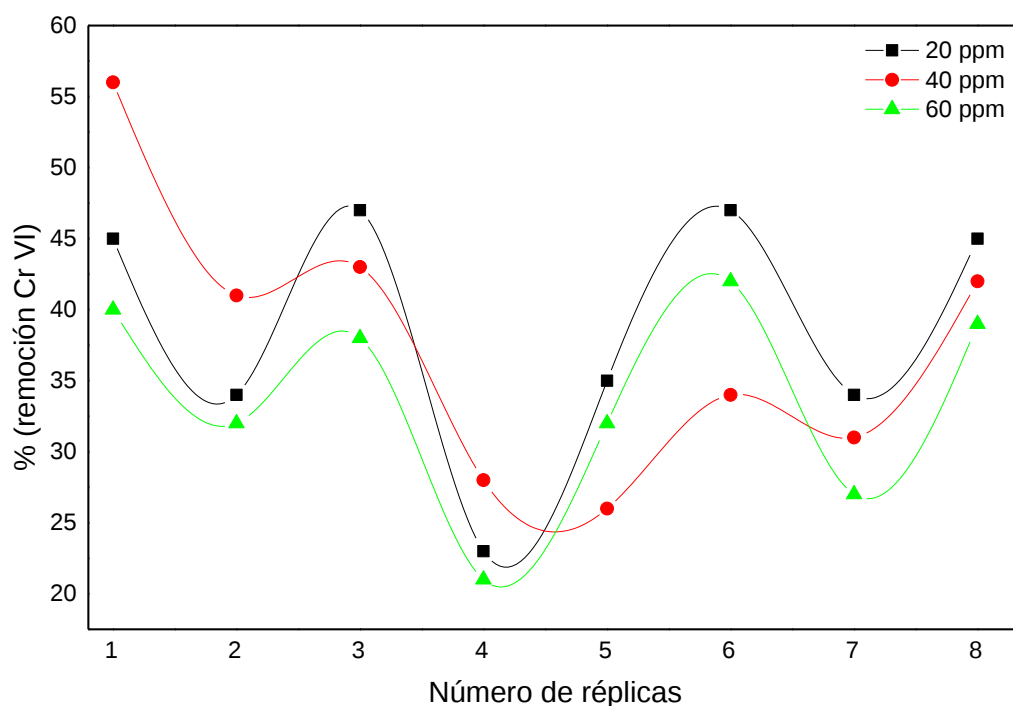


Figura 5. Rangos de remoción de cromo VI con cáscara de naranja.

Una vez encontrado que la concentración del metal no afecta la remoción de Cr VI en las condiciones seleccionadas para el agua residual, se realizaron 24 corridas experimentales, las cuales se presentan en la

Figura 6; allí se tiene que la máxima remoción de la cáscara de naranja en las aguas residuales de curtiembre fue del 56 % y la mínima del 21 %, siendo la media de remoción el 37 %.

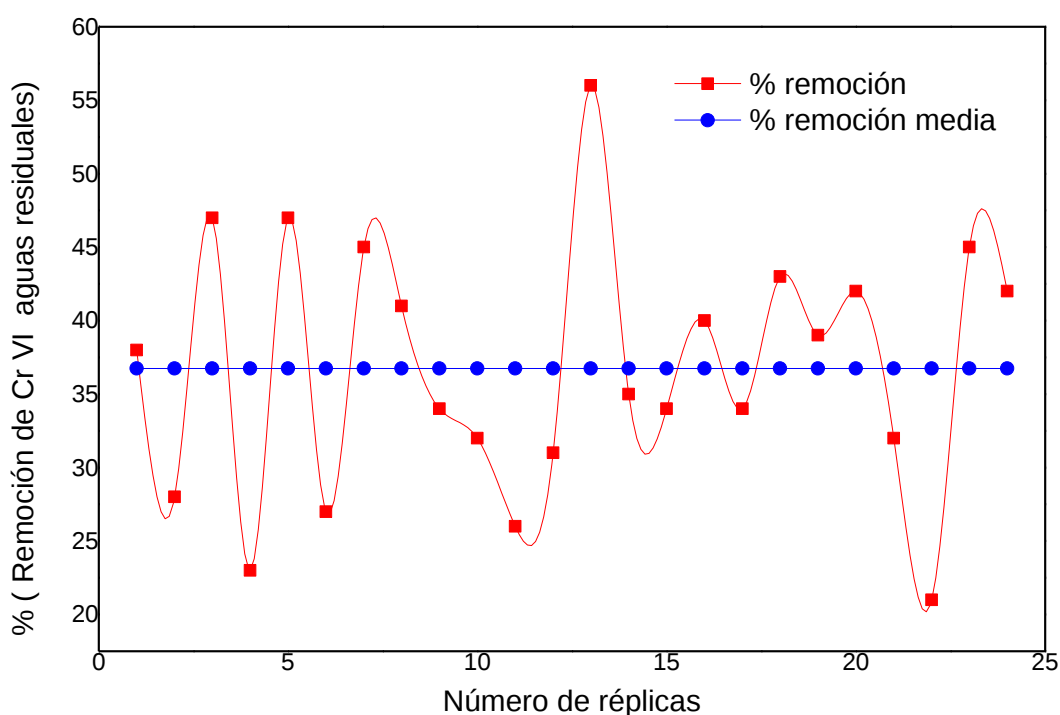


Figura 6. Remoción de Cr VI con cáscara de naranja en agua residual pH 1.

La media de remoción de cromo hexavalente, con cáscara de naranja en agua sintética fue del 68 % mientras que en las aguas residuales la remoción media fue del 37 %, disminución causada por los

químicos que son adicionados al proceso del curtido, los cuales cambian la composición química del agua en condiciones más complejas.

De acuerdo con las ecuaciones heurísticas para el proyecto de agitadores mecánicos, se diseñó un agitador de placas inclinadas (Figura 7); se calcularon las potencias requeridas para mantener en suspensión los sólidos del adsorbente durante 60 minutos a 100 RPM; se diseñó el fondo de Klopper con radio esférico, a fin de extraer por la salida lateral el agua clarificada y después de un tiempo de sedimentación extraer los lodos con el cromo adsorbido.

Para el diseño del orificio de salida se realizaron pruebas de sedimentación, donde se encontró que la altura en el agitador ocupada por el sedimento se encuentra entre el 11.4 y 11.7 % de la altura total de la lámina de agua en el sistema. Para evitar que por dicha salida se fugue el sedimento, se consideró incrementar un 3 % (factor de seguridad), lo cual permite analizar que para el diseño del orificio de salida el rango varió entre 14.4 y 14.7 %.

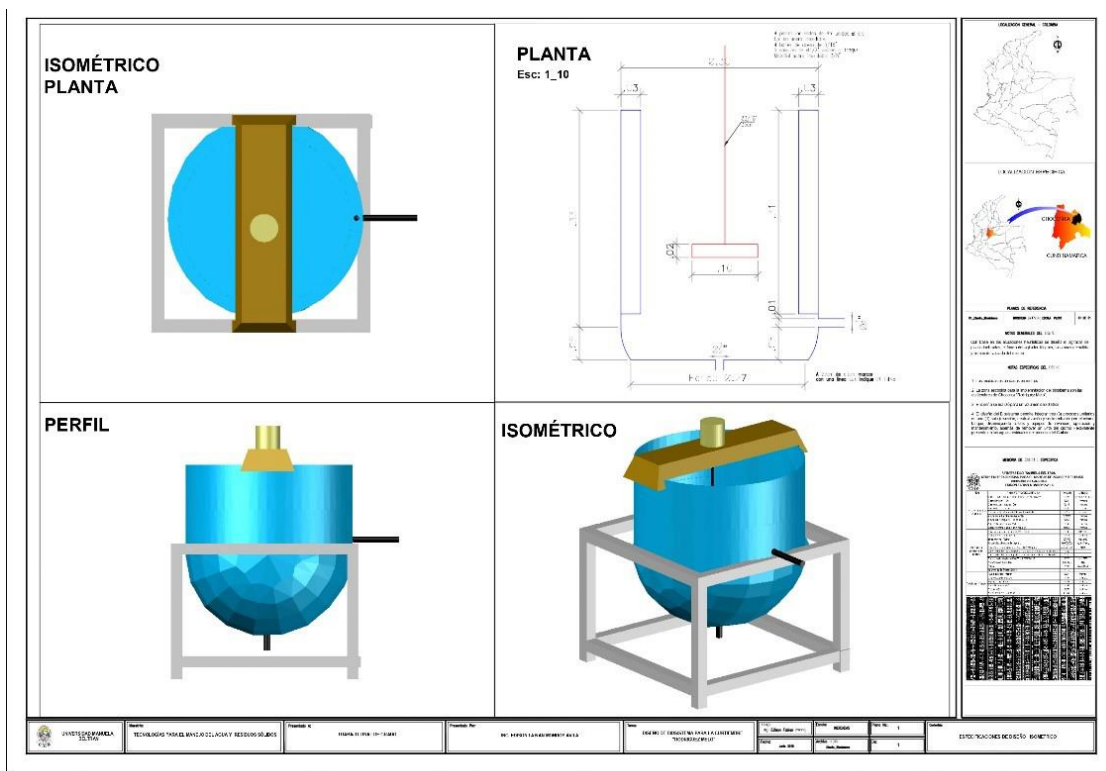


Figura 7. Diseño y construcción del sistema de adsorción.

Luego de diseñar y construir el sistema de adsorción se dio inicio a las 24 simulaciones con agua residual del proceso unitario de curtido a pH 5 y concentración de 112.8 ppm de Cr VI; cada cinco minutos se tomaron muestras de remoción, con el fin de conocer el comportamiento de la misma en función del tiempo.

En la Figura 8 se observa el comportamiento de la remoción de cromo hexavalente en el sistema, donde se encontró que la remoción máxima fue del 64 %, la mínima del 45 % y el valor medio de remoción del 54 %.

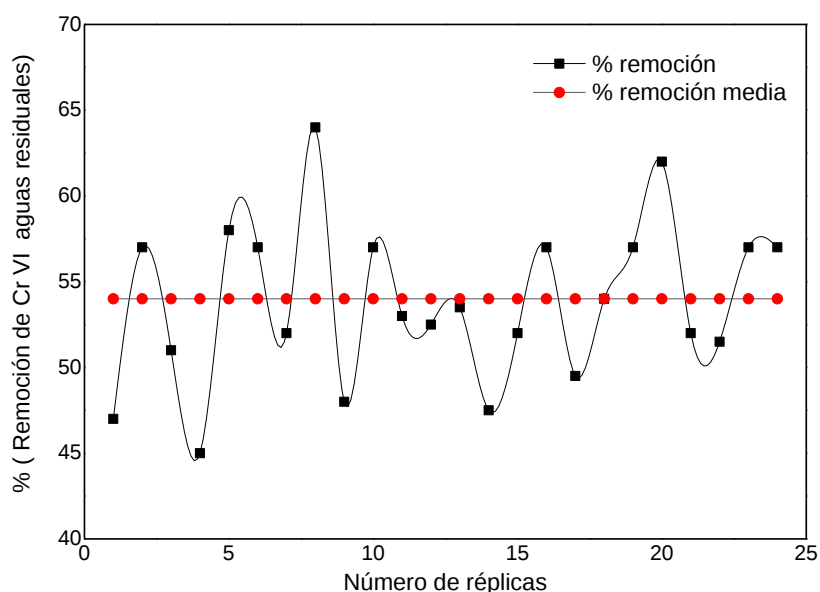


Figura 8. Remoción de la cáscara de naranja en el sistema.

Luego de conocer la eficiencia media del sistema validado se cruzaron las tres curvas de remoción media. En la Figura 9 se comparó la media de remoción de cromo (VI) en los tres escenarios agua sintética (68 %), agua residual en laboratorios (37 %) y agua residual en el sistema (54 %). Se encuentra que la eficiencia del sistema diseñado es mayor que la eficiencia obtenida en agua residual a escala de laboratorio.

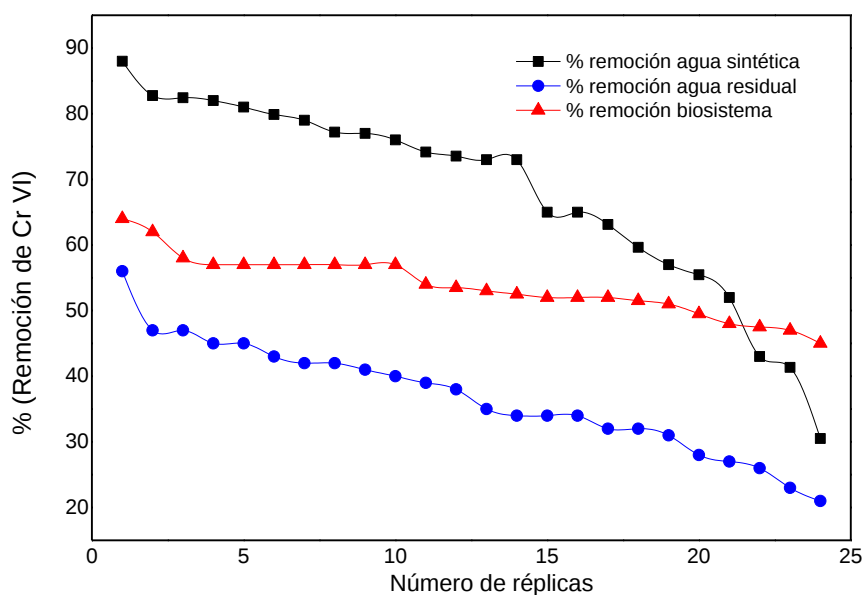


Figura 9. Curvas de remoción en los (3) escenarios evaluados.

Durante las simulaciones y cada 2.5 minutos se tomaban lecturas de remoción, con el propósito de identificar el momento en el que ocurre la mayor remoción el tiempo óptimo. En la Figura 10 se encuentra el comportamiento de la remoción de Cr VI, identificándose que a los 10 minutos se presenta el mayor porcentaje de remoción, con valor promedio

del 68 %; a partir de los 40 a 60 minutos, la variación de la curva es poco significativa, ya que los rangos de remoción varían entre 55 y 57 %.

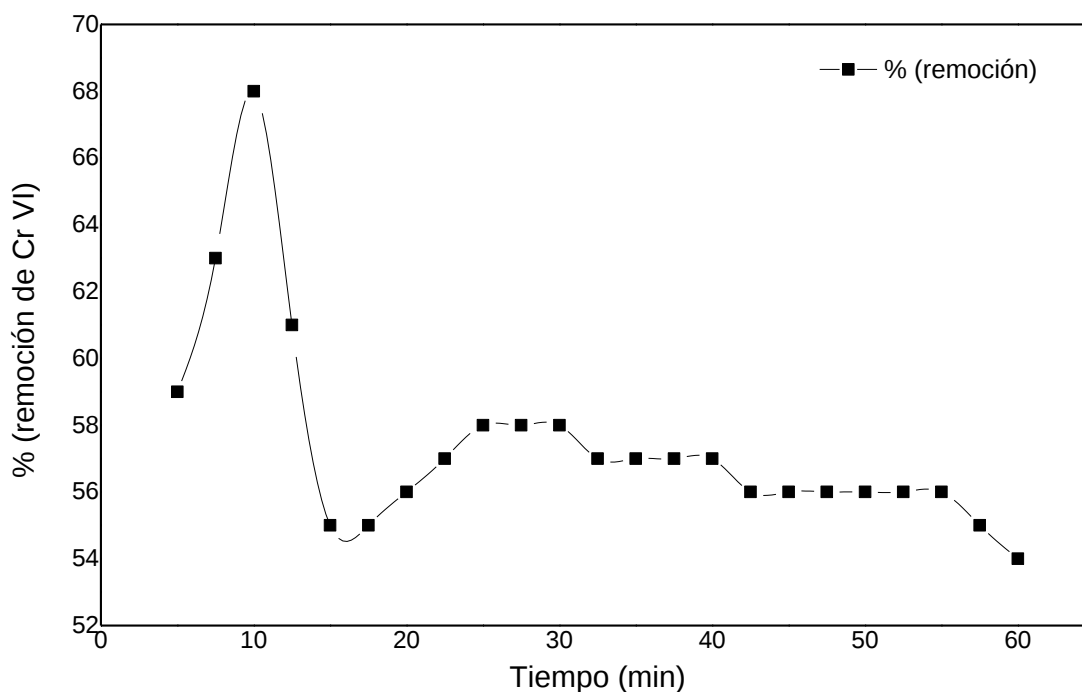


Figura 10. Remoción de Cr VI vs tiempo de contacto.

Discusión

De acuerdo con los resultados obtenidos en agua sintética se determinó que al aumentar la concentración de cromo, disminuye la capacidad de adsorción del bioadsorbente. Altun y Pehlivan (2012) establecieron que esta baja se debe a la merma de la atracción electrostática, donde una alta concentración de iones H^+ facilita la adsorción, mientras que una alta concentración de iones OH^- suprime la reacción de adsorción.

Al comparar la eficiencia de los adsorbentes, la naranja removi6 el 68 % de Cr VI, mientras que el salvado de trigo fue de 34 %, diferencia que se seg6n Wen, Jiangshui, Yinjia, Xiao y Zhengqing (2015); Marshall y Champagne (1995, citados por Tejeda, Tejeda, Marim6n y Villabona (2014), se debe a que la c6scara de naranja en su estructura qu6mica contiene una mayor proporci6n de grupos hidroxilo y carboxilo, pertenecientes a los enlaces de celulosa, pectina, hemicelulosa y lignina, siendo 6stos los sitios activos para la uni6n del ion met6lico y el Cr VI.

Los pH m6s 6ptimos para la remoci6n de Cr VI en agua sint6tica fueron pH 1 y pH 3, resultados que sustentan las teor6as de Gonz6lez *et al.* (2010); Tejeda, Montiel y Acevedo (2016); Garces y Coavas (2012), y Eggs, Salvarezza, Azario, Fern6ndez y Garc6a (2012), quienes afirmaron que la mayor adsorción del Cr (VI) se presenta entre pH 1 y pH 3 debido a la activaci6n qu6mica de los grupos funcionales presentes en el material adsorbente, pues la superficie del biomaterial se carga positivamente y los grupos funcionales se convierten en grupos protonados que liberan el ox6geno responsable de la oxidaci6n.

En el agua residual se encontr6 que la adsorción de Cr VI a pH 1 con c6scara de naranja a distintas concentraciones no afecta la remoci6n

en las condiciones seleccionadas para el agua residual, dado que no existen diferencias estadísticas significativas en los porcentajes de remoción obtenidos.

Con base en la Figura 3 se evidenció que la remoción de la naranja a pH 1 disminuyó del 68 % en agua sintética al 37 % en agua residual, lo cual se debe a que las aguas residuales del proceso del curtido consisten en una matriz compleja, con altos niveles de compuestos nocivos inorgánicos y orgánicos (Schrunk, José, Moreira, & Schröder, 2005), producto de los químicos que son adicionados al proceso del curtido, los cuales transforman la composición química del agua a condiciones más complejas que afectan de manera directa el adsorbente, disminuyendo el área superficial útil de adsorción.

Teniendo en cuenta que estudios de remoción de metales pesados por adsorción, entre ellos el adelantado por Izquierdo (2010), Schrunk *et al.* (2005) recomendaron que en las aguas residuales con carga orgánica baja se pueden emplear columnas de lecho fijo, mientras que en valores elevados lo más recomendable es emplear sistemas en los que se mantenga constante una agitación, para poder garantizar el contacto entre el contaminante y el bioadsorbente.

Luego de diseñar, construir y validar en el sistema la remoción de Cr VI en aguas residuales, se encontró que la capacidad de remoción aumentó un 17 % sobre el valor obtenido en el laboratorio. Ello se debe a los agitadores de flujo axial para la mezcla y suspensión de sólidos (Arrieta, 2012), en conjunto con los bafles instalados al interior del sistema, los cuales se encargan de mejorar la turbulencia, la mezcla del

fluido y evitar la formación de vórtices (Valencia, 2010) durante el tiempo de funcionamiento; dichos parámetros aumentan la eficiencia de remoción de cromo (VI) debido a que se incrementa el área de contacto del mismo; es una de las ventajas del sistema sobre sistemas de filtración.

Las eficiencias del sistema validado no dan cumplimiento a la normatividad nacional, la cual establece límites menores de 1.5 ppm Cr VI, razón por la cual se recomienda que al implementar la bioadsorción se evalúen dos tanques en serie para lograr mayores eficiencias y cumplir con las normas de calidad del agua.

En la Figura 9 se observa que la curva de remoción del sistema no supera la curva de remoción en agua sintética, de modo que se afirma lo anteriormente establecido, y es que el agua sintética solo contenía iones de potasio y cromo, mientras que en el agua residual el contenido de materia orgánica, las sales residuales del pelambre y la presencia de otros químicos afectan de manera directa el área superficial del adsorbente.

Según la Figura 10, la mayor capacidad de remoción en función del tiempo ocurrió en tiempos menores a 15 minutos; son resultados similares a los reportados por González *et al.* (2010), quienes concluyeron que a bajas concentraciones del metal, la biomasa estudiada adsorbe el 100 % a los 10 minutos; pasados los 35 minutos, el comportamiento de la remoción no presenta variaciones significativas.

Por último, el cromo residual del proceso del curtido se encuentra en el estado de oxidación trivalente, el cual es fácilmente oxidado a cromo hexavalente debido a las altas concentraciones de la materia orgánica y

variaciones en el pH, siendo éstas las variables que más influyen en el proceso de adsorción.

Conclusiones

En agua sintética, la cáscara de naranja mostró el punto más óptimo de remoción de Cr (VI) a pH 1 con una eficiencia media del 68 %, mientras que la remoción más óptima del salvado de trigo fue a pH 3 con valor medio del 33 %, lo que se debe a la presencia de los grupos hidroxilo y carboxilo sitios activos para la unión del ion metálico y el Cr (VI).

La cáscara de naranja aplicada en las aguas residuales removió el 37 %, valor que disminuyó debido a la presencia de múltiples sustancias en las aguas del curtido y que también se adhieren a la superficie del adsorbente, disminuyendo el área útil para la adsorción de los iones de Cr (VI).

Al simular la adsorción de cromo VI en el sistema, la remoción media fue del 54 %, aumento significativo que se debe principalmente al sistema de agitación y los baffles instalados al interior del tanque, elementos que garantizan la suspensión constante del bioadsorbente.

El sistema de adsorción diseñado presenta dos ventajas sobre un sistema de biofiltración: la primera corresponde a la capacidad de aumentar el área útil del adsorbente generado por el sistema de agitación y suspensión; la segunda se debe a que la materia orgánica presente en el agua residual colmata la superficie del filtro, dificultando la filtración en profundidad, situación que no ocurre en el sistema diseñado, construido y validado.

El tiempo óptimo para la adsorción del metal en el sistema puede estar entre 10 y 35 minutos, tiempo en el cual se puede remover entre el 55 y 68 % de la concentración inicial de Cr VI.

El diseño del sistema de adsorción se constituye como un gran aporte para la implementación de la bioadsorción, considerándose viable implementar el sistema de bioadsorción en los procesos unitarios del curtido de pieles debido a su eficiencia técnica, que permite dar soluciones a la realidad del sector industrial artesanal que se desarrolla en la región norte de Cundinamarca y en el mismo Distrito Capital de Colombia.

La remoción del Cr VI en la cuenca alta y media del río Bogotá, producido por la industria de las curtiembres, contribuirá al cumplimiento de la sentencia proferida por el Consejo de Estado, al igual que al proyecto de adecuación hidráulica y recuperación ambiental río Bogotá.

Agradecimientos

En primer lugar siempre darle las gracias a Dios por sus infinitas bendiciones, al igual que mi madre Luz Fanny, mis hermanos Cesar Arbey

y Daddy Zahir; a toda mi familia, a mis amigos y compañeros maestrantes por su gran apoyo y compañía en el día a día a lo largo de esta magna etapa de nuestras vidas; a la Universidad Manuela Beltrán; al señor Alveiro Rodríguez Melo por su valiosa colaboración en esta investigación; a la doctora Monika Echavarría y a la doctora Dora Luz Gómez por su liderazgo y colaboración en esta grandiosa experiencia académica; a todos ustedes, eternas gracias.

Referencias

- Alcaldía Mayor de Bogotá. (2010). *Guía para la gestión y manejo integral de residuos industria de curtiembres y tenerías*. Bogotá, Colombia: Alcaldía Mayor de Bogotá.
- Altun, T., & Pehlivan, E. (2012). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry*, 132(2), 693-700.
- Arias, W. (2013). *Remoción de cromo (III) y DQO a través de la electrocoagulación en aguas residuales de la industria curtiembre haciendo uso racional de la energía* (tesis de maestría en Ingeniería), Universidad Libre, Bogotá, Colombia.
- Arrieta, G. (2012). *Metodología de optimización numérica multi-objetivo y de simulación numérica de la interacción fluido-estructura del desempeño de un agitador con impulsor PBT variando ángulo, altura y velocidad de rotación utilizando ANSYS CFX, mechanical y design explorer*. Lima, Perú: Pontificia Universidad del Perú.

- Artuz, L., Martínez, M., & Morales, C. (2011). *Las industrias curtiembres y su incidencia en la contaminación del río Bogotá*. Bogotá, Colombia: Universidad Santo Tomás.
- Barba, L., Ballesteros, Y., Patiño, P., & Callejas, C. (2013). *Impacto generado por los vertimientos de las curtiembres en corrientes superficiales usando pruebas de toxicidad*. Cali, Colombia: Universidad del Valle.
- CAR, Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca. (2014). *Caso Emblemático - OPAG - Contaminación del río Bogotá por curtiembres en Chocontá*. Bogotá, Colombia: Corporación Autónoma Regional de Cundinamarca.
- Castillo, G., Díaz, M., Pica, Y., Ronco, A., Sobrero, C., & Bulus, G. (2004). *Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas*. Jiutepec, Ciudad de México, México: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua y Centro Internacional de Investigaciones para el Desarrollo.
- Díaz, M. J., & Granada, T. C. (2016). Efecto de las actividades antrópicas sobre las características fisicoquímicas y microbiológicas del río Bogotá a lo largo del municipio de Villapinzón, Colombia. *Revista de la Facultad de Medicina*, 66(1), 45-52.
- Eggs, N., Salvarezza, S., Azario, R., Fernández, N., & García, M. (2012). Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(3), 141-151.

- Escobar, A., Ubaque, C., & Bohórquez, M. (2012). *Identificación y evaluación de la contaminación del agua por curtiembres en el municipio de Chocontá*. Recuperado de revistas.udistrital.edu.co.
- Garces, L., & Coavas, S. (2012). *Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (Citrus sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr (Vi) en aguas residuales*. Cartagena, Colombia: Universidad De Cartagena.
- González, H., Bautista, D., Sandoval, P., Cárdenas, J., Martínez, V., & Acosta, I. (2010). *Bioadsorción de cromo VI en solución por la cáscara de naranja (Citrus sinensis Osbeck)*. Hidalgo, México: Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Hongrui, M., Jianjun, Z., Li, H., Fengxia, C., Lixiang, Z., & Xianrong, Q. (2017). Chromium recovery from tannery sludge by bioleaching and its reuse in tanning process. *Journal of Cleaner Production*, 142(4), 2752-2760.
- Izquierdo, M. (2010). *Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso*. (tesis de doctorado). Universidad de Valencia, Valencia, España.
- Jobby, R., Jha, P., Yadav, A., & Desai, N. (2018). Biosorption and biotransformation of hexavalent chromium [Cr(VI)]: A comprehensive review. *Chemosphere*, 207, 255-266.
- Marshall, W., & Champagne, E. (1995). Subproductos agrícolas como adsorbentes para iones metálicos en soluciones preparadas en

- laboratorio y en la fabricación de aguas residuales. *Revista de Ciencias Ambientales y Salud, Parte A*, 30(2), 241-261.
- Ocampo-Barrero, M. (2012). *Estudio de remoción de mercurio de aguas residuales provenientes de un relleno sanitario* (tesis de maestría), Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales, Caldas, Colombia.
- Schrank, S., José, H., Moreira, R., & Schröder, H. (2005). Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters. *Chemosphere*, 60(5), 644-655.
- Singh, K., Hasan, S., Talat, M., Singh, V., & Gangwar, S. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran. *Chemical Engineering Journal*, 151, 113-121.
- Singha, B., Kumar, T., Bhattacharya, K., & Das, S. (2011). Cr(VI) Ions Removal from aqueous solutions using natural adsorbents—FTIR Studies. *Journal of Environmental Protection*, 2, 729-735.
- Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Ruiz-Rangel, V. (2012). Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión. *Ingenium*, 6(14), 11.
- Tejada, C., Montiel, Z., & Acevedo, D. (2016). Aprovechamiento de cáscaras de yuca y ñame para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con Pb(II). *Información Tecnológica*, 27(1), 9-20.
- Tejada, L., Tejada, C., Marimón, W., & Villabona, Á. (2014). Estudio de modificación química y física de biomasa (*Citrus sinensis* y *Musa*

paradisiaca) para la adsorción de metales pesados en solución. *Luna Azul*, (39), 124-142.

Valencia, A. (2010). Estudio numérico de la fluidodinámica de un estanque de agitación utilizando método de mallas deslizantes. Santiago, Chile: Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.

Vilardi, G., Ochando, P., Stoller, M., Verdone, N., & Palma, L. (2018). Fenton oxidation and chromium recovery from tannery wastewater by means of iron-based coated biomass as heterogeneous catalyst in fixed-bed columns. *Chemical Engineering Journal*, 351, 1-11.

Wen, L., Jiangshui, Z., Yinjia, J., Xiao, Z., & Zhengqing, C. (2015). Adsorption of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) by extracellular polymeric substances extracted from aerobic granular sludge: Efficiency of protein. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1223-1232.

DOI: 10.24850/j-tyca-2021-03-02

Artículos

Estimación de la evapotranspiración de referencia con datos de temperatura: una comparación entre técnicas de cálculo convencionales y de inteligencia artificial en una región cálida-subhúmeda

Estimation of reference evapotranspiration from temperature data: A comparison between conventional calculation and artificial intelligence techniques in a warm-sub-humid region

Luis Alberto Ramos-Cirilo¹, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0921-7738>

Victor Hugo Quej-Chi², ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9356-6251>

Eugenio Carrillo-Ávila³, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8018-7869>

Everardo Aceves-Navarro⁴, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2711-7412>

Benigno Rivera-Hernández⁵, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1713-4710>

¹Colegio de Postgraduados, Campus Campeche, Sihochac, Champotón, Campeche, México, I_ramos90@yahoo.com

²Colegio de Postgraduados, Campus Campeche, Sihochac, Champotón, Campeche, México, quej@colpos.mx

³Colegio de Postgraduados, Campus Campeche, Sihochac, Champotón, Campeche, México, ceugenio@colpos.mx

⁴Colegio de Postgraduados, Campus Campeche, Sihochac, Champotón, Campeche, México, evarardo.aceves@colpos.com

⁵Universidad Popular de la Chontalpa, Cárdenas, Tabasco, México, brivera@colpos.mx

Autor para correspondencia: Víctor Hugo Quej-Chi, quej@colpos.mx

Resumen

La evapotranspiración de referencia (ET_o) es un parámetro agrometeorológico de gran importancia para muchas áreas de estudio como la geotecnia, climatología e hidrología, donde su mayor importancia recae en el cálculo de la evapotranspiración de cultivo (ET_c). En el presente estudio, utilizando solamente datos de temperatura, se evaluó el desempeño de tres modelos de inteligencia artificial y dos ecuaciones convencionales para predecir la evapotranspiración de referencia (ET_o) en un clima cálido subhúmedo en México. Los modelos de inteligencia artificial evaluados fueron máquinas de soporte vectorial (SVM), programación de expresión genética (GEP) y XGBoost, así como los modelos convencionales de Hargreaves- Samani y Camargo. El desempeño de los modelos se evaluó de acuerdo con los índices estadísticos error absoluto medio (MAE); raíz cuadrada media del error

(RMSE); coeficiente de determinación (R^2), y el error medio de sesgo (MBE). Se construyeron intervalos de confianza para cada índice estadístico utilizando la técnica de remuestreo *bootstrap*, con el propósito de evaluar la incertidumbre de los mismos. Los resultados demuestran que entre los modelos convencionales evaluados la ecuación de Camargo obtuvo un mejor desempeño en la estimación de la ET_o en comparación con la ecuación de Hargreaves. Respecto a los modelos de inteligencia artificial, el modelo SVM obtuvo mejor desempeño entre las técnicas evaluadas. De manera general, se recomienda utilizar el modelo SVM para estimar valores de ET_o al superar a las demás técnicas.

Palabras clave: evapotranspiración de referencia, técnicas de inteligencia artificial, estaciones meteorológicas automatizadas, *bootstrap*.

Abstract

Reference evapotranspiration (ET_o) is an agro-meteorological parameter of great importance for many areas of study such as geotechnics, climatology and hydrology, where its greatest importance falls in the calculation of the crop's evapotranspiration (ET_c). In this study, using only temperature data, the performance of three artificial intelligence models and two conventional equations to predict the reference evapotranspiration (ET_o) was evaluated in a warm sub-humid climate in México. The artificial intelligence models evaluated were: support vector machines (SVM), Gene Expression Programming (GEP) and XGBoost, and the conventional models were those by Hargreaves-Samani and Camargo.

The performance of the models was evaluated according to the statistical indexes: Mean Absolute Error (MAE); Root Mean Square Error (RMSE); Coefficient of Determination (R^2), and Mean Bias Error (MBE). Confidence intervals were constructed for each statistical index using the technique of bootstrap resampling with the purpose of evaluating their uncertainty. The results show that among the conventional models evaluated, the equation by Camargo obtained a better performance in the estimation of *ET_o* compared to the equation by Hargreaves. Regarding the artificial intelligence models, the SVM model obtained the best performance among the techniques evaluated. In general, it is recommended to use the SVM model to estimate the *ET_o* values since it outperforms the other techniques.

Keywords: Reference evapotranspiration, artificial intelligence techniques, automated weather stations, bootstrap.

Recibido: 26/06/2019

Aceptado: 28/06/2020

Introducción

La evapotranspiración de referencia (ET_o) es un parámetro agrometeorológico de uso en muchas áreas de estudio como la geotecnia, climatología e hidrología, donde su mayor importancia radica en el cálculo de la evapotranspiración de cultivo (ET_c) en la determinación de requerimientos hídricos en los cultivos agrícolas (Čadro, Uzunović, Žurovec, & Žurovec, 2017; Jovic, Nedeljkovic, Golubovic, & Kostic, 2018; Webb, 2010; Zhang, Gong, & Wang, 2018). La ET_o se define como la “tasa de evapotranspiración de una superficie de referencia hipotética que presentan características específicas” (Allen, Pereira, Raes, & Smith, 1998). El cálculo exacto se realiza usando la ecuación estándar de la FAO 56 Penman-Monteith (ET_o -FAO56PM) (Shiri, 2017); sin embargo, la ecuación requiere de cuatro variables meteorológicas, como son la radiación solar, humedad relativa, velocidad del viento y temperatura, que muchas veces no son medidas en las estaciones meteorológicas, por lo que en muchas ocasiones se opta por la utilización de ecuaciones que emplean menos variables meteorológicas, las cuales se clasifican dependiendo de la disponibilidad de variables (Fan *et al.*, 2018a; Feng, Cui, Zhao, Hu, & Gong, 2016; Shiri, 2017). Una de las principales razones de uso de las ecuaciones convencionales es que requieren un menor número de variables meteorológicas para su implementación, siendo aquellas basadas en el parámetro temperatura del aire las menos precisas. En un estudio llevado por Almorox, Senatore, Quej y Mendicino (2018), evaluaron el desempeño del método PMT (Penman-Monteith) y compararon los resultados con los obtenidos con la ecuación de Hargreaves-Samani (HS) utilizando los datos mensuales medidos a largo plazo del conjunto de datos climáticos globales de la FAO New LocClim.

Para una base de datos completa, la expresión aproximada de PMT usando únicamente la temperatura del aire produce mejores resultados que el método de la ecuación no calibrada de HS, y el desempeño del método de PMT se desempeña aún mejor adoptando correcciones dependiendo del tipo de clima para la estimación de la radiación solar, en especial en el tipo de clima tropical.

Antonopoulos y Antonopoulos (2017) emplearon la técnica de inteligencia artificial redes neurales artificiales (ANN), y los métodos de Priestley-Taylor, Makkink (MAK), Hargreaves y transferencia de masa para estimar la evapotranspiración de referencia con datos meteorológicos diarios en un periodo de cinco años (2009-2013) en el norte de Grecia. Como resultado, se observó que al utilizar variables de entrada limitada para el ajuste de los parámetros del ANNs, los datos resultan en valores de ET_o inexactos. Por otro lado, los métodos basados en radiación solar de Priestley-Taylor y Makkink correlacionaron correctamente con el método de Penman-Monteith seguido por el método de Hargreaves. El método de transferencia de masa fue correlacionado de manera satisfactoria, pero subestimaba los valores de ET_o .

Recientes investigaciones en la determinación de la ET_o hacen mención de las técnicas denominadas de inteligencia artificial o *soft-computing*, basadas en el aprendizaje automático. Estas técnicas han sido ampliamente usadas en la modelación hidrológica, y en la estimación de la ET_o han mostrado superioridad sobre las ecuaciones convencionales debido a que incrementan la precisión de las estimaciones utilizando pocas variables (Mehdizadeh, 2018).

La técnica de inteligencia artificial llamada programación de expresión genética (*Gene Expression Programming*, GEP) propone un enfoque alternativo, que genera algoritmos y/o expresiones para resolver problemas de forma automática, y donde recientemente se ha aplicado con buenos resultados en estudios hidrológicos (Mattar, 2018). Mattar y Alazba (2019) estimaron la evapotranspiración de referencia usando la programación de expresión genética (GEP) y regresión lineal múltiple (*Multiple Linear Regression*, MLR), con datos recolectados de estaciones en Egipto; los resultados demuestran que la técnica de GEP, cuando se le agregaron los datos de la variable temperatura, obtuvo mejor desempeño que el modelo MLR y otras ecuaciones convencionales (HS y MAK). En otro estudio para evaluar el desempeño de algunas técnicas de inteligencia artificial, Wen *et al.* (2015) evaluaron el uso de la máquina de soporte vectorial (SVM) para modelar la evapotranspiración de referencia diaria (ET_o) utilizando datos climáticos limitados. Para el SVM se usaron cuatro combinaciones de temperatura máxima del aire ($T_{\text{máx}}$), temperatura mínima del aire ($T_{\text{mín}}$), velocidad del viento (U_2) y radiación solar diaria (R_s) en la región extremadamente árida de la cuenca de Ejina, China, como entradas con $T_{\text{máx}}$ y $T_{\text{mín}}$ en el conjunto de datos base. Los resultados de los modelos SVM se evaluaron comparando la salida con la ET_o calculada con la ecuación de Penman Monteith FAO 56 (PMF-56); la precisión del método SVM se comparó con el de la red neuronal artificial (ANN) y tres modelos convencionales, incluidos Priestley-Taylor, Hargreaves y Ritchie. Los resultados mostraron que el rendimiento del método SVM fue el mejor entre estos modelos.

Actualmente se ha propuesto un nuevo algoritmo denominado *XGBoost (Extreme Gradient Boosting)*, resultado de una versión mejorada del aumento de gradiente (*Gradient Boosting*), con una mayor eficiencia de cálculo y capacidad para resolver problemas de ajustes excesivos (Fan *et al.*, 2018a). Fan *et al.* (2018b) evaluaron el potencial para estimar la *ETo* de los modelos de algoritmos de ensamblaje basados en árboles; bosques aleatorio (*RF*), modelo árbol M5, aumento de gradiente (GBDT), aumento de gradiente extremo (XGBoost), máquinas de soporte vectorial (SVM) y máquinas de aprendizaje extremo (ELM); los resultados mostraron que los modelos XGBoost y GBDT alcanzaron excelente precisión y estabilidad en comparación con los modelos SVM y ELM, pero con menos costos computacionales. Bajo tales criterios, los autores recomiendan el uso de estos modelos para estimar la *ETo*.

Considerando que la variable meteorológica temperatura del aire es la de mayor disponibilidad, el presente estudio tiene como objetivo (1) evaluar la capacidad de tres métodos de inteligencia artificial llamados XGBoost, GEP y SVM para estimar valores de *ETo* utilizando datos de temperatura del aire, y (2) comparar los resultados con dos ecuaciones convencionales basadas en temperatura llamadas Hargreaves-Samani y Camargo bajo un clima cálido-subhúmedo.

Materiales y métodos

Sitio de estudio

La presente investigación se realizó utilizando datos de estaciones meteorológicas automatizadas (EMAs) ubicadas en el estado de Campeche, México (Figura 1). El clima predominante es cálido subhúmedo, que se presenta en el 92 % de su territorio y el 7.75 % presenta clima cálido húmedo localizado en la parte este del estado y en la parte norte un porcentaje del 0.05 % con clima semi-seco. La temperatura más alta es mayor a 30 °C y la mínima de 18 °C. La temperatura media anual es de 26 a 27 °C. Las lluvias son abundantes a muy abundantes durante el verano. La precipitación total anual varía entre 1 200 y 2 000 mm, y en la región norte, de clima semi-seco, es alrededor de 800 mm anuales (INEGI, 2017).

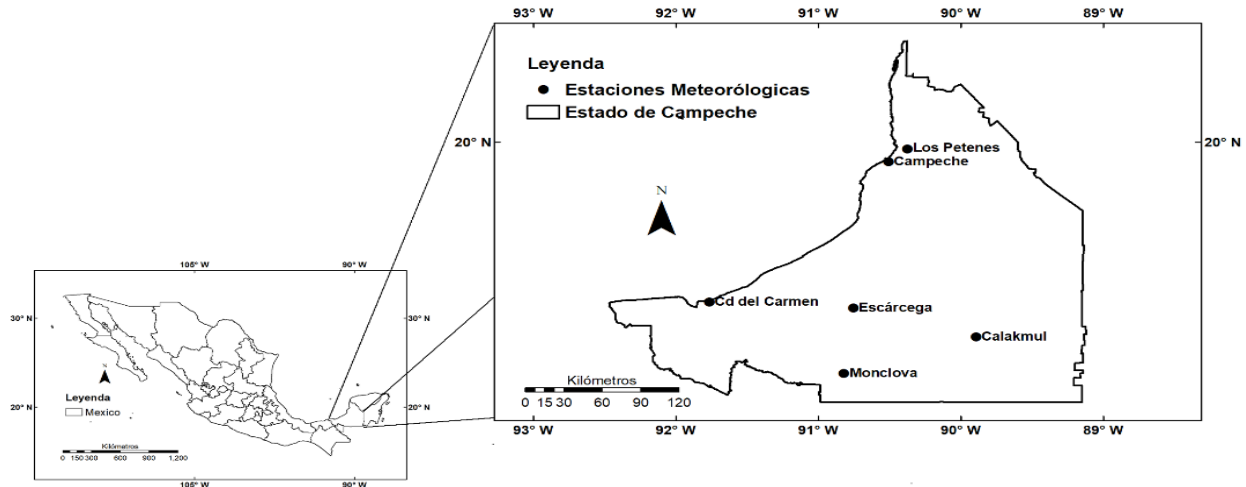


Figura 1. Ubicación de las estaciones meteorológicas en el estado de Campeche, México, usadas en este estudio.

Las bases de datos cada 10 minutos se obtuvieron de las estaciones meteorológicas automatizadas de la Comisión Nacional del Agua (Conagua) de México. La Tabla 1 muestra la información geográfica de las estaciones meteorológicas utilizadas en este estudio, así como los periodos de tiempo de registro de cada estación meteorológica.

Tabla 1. Información geográfica y condiciones anuales meteorológicas durante el periodo en estudio.

Estación	LAT (°N)	LON (°W)	ALT (msn m)	Años de registro	Promedio anual			
					T_{med} (°C)	RSG MJ M ⁻² d ⁻¹	HR (%)	U_2 (ms ⁻¹)

Calakmul	18.365	89.893	28	2000-2018	26.20	15.66	81.00	1.16
Campeche	19.836	90.507	3	2000-2018	26.80	20.19	79.90	1.82
Cd del Carmen	18.658	91.765	4	2011-2018	27.10	19.40	75.16	2.36
Escárcega	18.608	90.754	60	2004-2018	27.17	18.74	79.2	1.51
Los Petenes	19.943	90.374	2	2012-2018	26.52	14.43	80.23	1.31
Monclova	18.057	90.821	100	2008-2018	26.70	18.77	72.59	1.63

LAT: latitud; LON: longitud; ALT: altitud; T_{med} : temperatura media; RSG: radiación solar global; HR: humedad relativa; U_2 : velocidad del viento.

Manejo de datos faltantes y calidad

Las bases de datos fueron procesadas cada 10 minutos, detectando mediante algoritmos implementados en el *software Microsoft Excel®* series de tiempo faltantes, las cuales posteriormente fueron rellenas utilizando la técnica de interpolación llamada interpolación polinómica de Hermite (PCHIP). Para una descripción más detallada, consultar Salazar, Ureña y Gallego (2010), y Torrente-Cantó (2018). Una vez que las series de datos fueron completadas, se construyeron bases de datos diarias. Asimismo, los datos se analizaron para identificar valores atípicos, donde aquellos valores por encima de tres desviaciones estándar de la media se marcaron como atípicos. Se analizaron los datos señalados como atípicos:

si un valor atípico extremo inferior se encontraba asociado con un evento de lluvia no se eliminaba; en caso contrario, se eliminaron; esto, con el objetivo de tener modelos funcionales incluso en época lluviosa. En el caso de los valores atípicos extremos superiores fueron eliminados. En ambos casos se utilizó la técnica de interpolación PCHIP para su relleno. La Figura 2 muestra el gráfico de caja y bigotes de las estaciones meteorológicas implicadas en los modelos de este estudio. El bigote representa el mínimo y el máximo de las variables. Respecto a la temperatura máxima, la media varía entre 33 y 34 °C, con valores máximos entre 42 y 43 °C (excepto la estación de Cd. del Carmen); el valor mínimo de la temperatura máxima varía entre 22 y 25 °C. La temperatura mínima tiene una media entre 20 y 24 °C, con valores máximos entre 25 y 28 °C, y mínimos entre 12 y 17 °C. La Figura 2 también muestra los valores atípicos, generalmente asociados con la temperatura mínima.

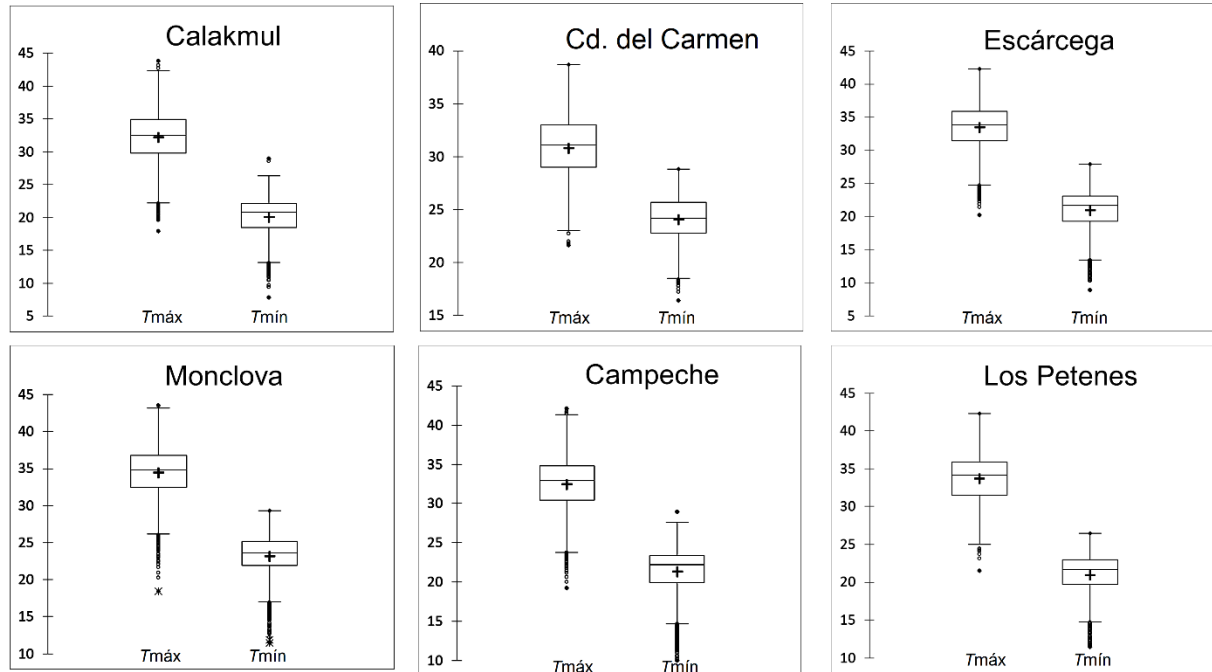


Figura 2. Gráficos de caja y bigotes de variable temperatura en las estaciones meteorológicas analizadas.

Ecuación de la FAO 56 PM (ET_o-FAO56PM)

La ecuación FAO56PM es el modelo estándar usado para estimar con precisión la ET_o , propuesto por la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, por sus siglas en inglés). Incorpora aspectos termodinámicos y aerodinámicos, y considera muchos parámetros meteorológicos relacionados con el proceso de

evapotranspiración, como la radiación neta, la temperatura del aire, el déficit de presión de vapor, la velocidad del viento. Ha demostrado ser un método relativamente preciso bajo diferentes condiciones o regiones (Allen *et al.*, 1998). Estos aspectos se han incorporado en la siguiente ecuación:

$$ET_o = \frac{0.408\Delta(R_n - G) + \gamma \frac{900}{T_{med} + 273} u_2 (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma(1 + 0.34u_2)} \quad (1)$$

donde R_n = radiación neta en la superficie ($\text{MJ m}^{-2} \text{ día}^{-1}$); G = flujo del calor de suelo ($\text{MJ m}^{-2} \text{ día}^{-1}$); T_{med} = temperatura media del aire a 2 m de altura ($^{\circ}\text{C}$); u_2 = velocidad del viento a 2 m de altura (m s^{-1}); e_s = presión de vapor de saturación (kPa); e_a = presión real de vapor (kPa); Δ = pendiente de la curva de presión de vapor ($\text{kPa } ^{\circ}\text{C}^{-1}$); γ = constante psicrométrica ($\text{kPa } ^{\circ}\text{C}^{-1}$).

En este estudio, el método ETo-FAO56PM se usó para evaluar los métodos convencionales y de inteligencia artificial.

Ecuación de Hargreaves y Samani

El modelo de HS se considera como un modelo alternativo para estimar la ET_o cuando solo los registros de temperatura están disponibles en el lugar de estudio; es uno de los métodos que ha sido utilizado consecutivamente por su simple implementación y la precisión en sus resultados (Gong *et al.*, 2016; Shiri, 2017). La Ecuación (2) del modelo de Hargreaves y Samani está estructurada de la siguiente manera:

$$ET_o = 0.408 K_{HG} (T_{med} + 17.8)(T_{max} - T_{min})^{0.5} R_a \quad (2)$$

donde ET_o = evapotranspiración de referencia (mm día^{-1}); K_{HG} = es un coeficiente empírico, que inicialmente fue establecido en 0.0023, pero se ha recalibrado acorde con el lugar empleado; T_{med} = temperatura media; $T_{máx}$ = temperatura máxima; $T_{mín}$ = temperatura mínima; R_a = radiación solar extraterrestre. R_a se calculó en función del día del año, latitud del sitio y ángulo solar de acuerdo con la ecuación propuesta por Allen *et al.* (1998).

Ecuación de Camargo

El modelo de Camargo es una modificación a la ecuación de Thornthwaite (TH). Es un modelo basado en la variable climática de temperatura.

Camargo sustituyó el valor de la temperatura media de la ecuación de Thornthwaite por la temperatura media efectiva (T_{ef}) (Camargo, Marin, Sentelhas, & Picini, 1999). La Ecuación (3) del modelo de Camargo está estructurada de la siguiente manera:

$$Eto = K_{CA1} * (10 * (K_{CA2} * (3T_{max} - T_{min}))/I)^a * N/360 \quad (3)$$

donde ETo = evapotranspiración de referencia (mm día^{-1}); K_{CA1} y K_{CA2} = coeficientes empíricos, donde sus valores originales son 16 y 0.36, respectivamente, y deben ser calibrados acorde con el lugar de empleo; I = índice de calor anual; a = exponente empírico en función de I ; N = tiempo máximo de insolación en horas; $(K_{CA2} * (3T_{m\acute{a}x} - T_{m\acute{i}n}))$ = temperatura efectiva, reemplazando a la temperatura media en la ecuación de Thornthwaite. El valor de I se define como la suma de 12 valores de índices de calor mensual, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$I = \sum_{n=1}^{12} (T_{medj}/5)^{1.514} \quad (4)$$

donde T_{medj} = temperatura media mensual ($^{\circ}\text{C}$).

y:

$$a = 6.751 * 10^{-7} * I^3 - 7.711 * 10^{-5} * I^2 + 1.792 * 10^{-2} * I + 0.492 \quad (5)$$

El valor de a varía de 0 a 4.25; mientras que el índice de calor anual I varía de 0 a 160.

Ajuste de parámetros en los métodos convencionales

Los métodos convencionales basados en temperatura deben ajustarse a las condiciones locales antes de ser utilizados (Almorox *et al.*, 2018) para obtener buenas estimaciones de ET_o . Por tal motivo, los coeficientes originales de las ecuaciones se calibraron utilizando técnicas de regresión no lineal mediante el algoritmo Levenberg-Marquardt.

Máquinas de soporte vectorial (SVM)

La técnica máquinas de soporte vectorial (SVM) fue desarrollada por Vapnik (2000) y es uno de los enfoques basado en el aprendizaje automático. Es una técnica de aprendizaje supervisado, robusta, para resolver problemas de clasificación y regresión aplicados a grandes

conjuntos de datos complejos con ruido; selecciona un hiperplano único de separación de cada clase y la idea básica es mapear los datos x en un espacio de características de alta dimensión a través de un mapeo no lineal y hacer una regresión lineal en este espacio. Durante el entrenamiento solo se consideran los ejemplos que se encuentran en el margen de separación, llamados vectores de soporte. Se aplican con éxito en problemas de regresión, generalmente denominados SVR (regresión de vectores de soporte), utilizando SVM para un conjunto de datos $\{(X_i, Y_i)\}_{i=1}^N$, donde X_i es el vector de entrada; Y_i , el valor de salida, y N es el número total de conjuntos de datos mediante el mapeo de X en un espacio característico a través de una función no lineal $\phi(x)$ para después encontrar una función de regresión (Fan *et al.*, 2018a; Mehdizadeh, Behmanesh, & Khalili, 2017; Quej, Almorox, Arnaldo, & Saito, 2017; Topi & Vanita, 2017; Wen *et al.*, 2015):

$$f(x) = \omega \phi(x) + b \quad (6)$$

donde $\phi(x)$ es la función de mapeo no lineal; ω es un vector de peso, y b es un valor de sesgo; son los parámetros de la función de regresión, los cuales pueden ser calculados minimizando la siguiente función de riesgo regularizado:

$$R(C) = C \sum_i^N L_\epsilon(f(x_i), y_i) + \frac{1}{2} \|\omega\|^2 \quad (7)$$

donde el término $\frac{1}{2} \|\omega\|^2$ mejora la generalización del modelo SVM, normalizando el grado de complejidad del modelo. C es un parámetro de compensación positiva que determina el grado de error en el problema de optimización elegido por el usuario; (ε) es la función de pérdida de Vapnik (tamaño del tubo del modelo de SVM) y está definida como:

$$L_{\varepsilon}(f(x_i), y_i) = \begin{cases} 0 & \text{for } |f(x_i) - y_i| \leq \varepsilon \\ |f(x_i) - y_i| - \varepsilon & \text{otra manera} \end{cases} \quad (8)$$

Es decir, si la diferencia entre los valores predichos y los medidos es menor que ε , entonces la pérdida es igual a 0. Si los valores predichos están dentro del tubo, el error de pérdida es igual a 0. Para el resto de los puntos predichos encontrados fuera del tubo, la pérdida es igual a la diferencia entre el valor predicho y el radio ε del tubo. Para la detección de valores atípicos, las variables de holgura ξ y ξ^* miden de arriba y abajo en el tubo de ε .

Debido a que ambas variables adquieren valores positivos, se tiene que minimizar el riesgo con la siguiente ecuación:

$$R(\xi, \xi^*, \omega, b) = \frac{1}{2} \|\omega\|^2 + C \sum_{i=1}^n (\xi_i + \xi_i^*) \quad (9)$$

$$\text{Sujeto a } \begin{cases} y_i - \omega\phi(x_i) - b_i \leq \varepsilon + \xi_i \\ \omega\phi(x_i) + b_i - y_i \leq \varepsilon + \xi_i^* \\ \xi, \xi_i^* \geq 0 \end{cases}$$

donde la $C \sum_{i=1}^n (\xi_i + \xi_i^*)$ controlan los grados de riesgo empírico.

El modelo SVM estima la regresión en función de una serie de funciones Kernel, que convierten los datos de entrada originales de dimensiones inferiores a un espacio de características de mayor dimensión de una manera implícita. Entre los Kernel más utilizados se halla el SVM polinomial (SVM-Poly) y la función de base radial SVM (SVM-RBF), cuyos parámetros del Kernel deberán ajustarse previamente mediante un algoritmo. Por ejemplo, los parámetros óptimos del Kernel y del modelo SVM generalmente se obtienen utilizando el método de búsqueda de cuadrícula (Mehdizadeh *et al.*, 2017):

$$K(x_i, x_j) = \exp(-\gamma \|x_i - x_j\|^2), \gamma > 0 \quad (10)$$

Implementación del modelo SVM en la estimación de la *ETo*

En el presente estudio, el modelo SVM para estimar la *ETo* se construyó usando el *software R* (RDevelopment, 2009). Como variables de entrada se usaron los datos meteorológicos de $T_{\text{máx}}$, $T_{\text{mín}}$ y R_a , y como variable objetivo se utilizaron los valores de *ETo*-FAO56PM (Ecuación (1)). Para el entrenamiento y validación del modelo SVM, se utilizó el *software R* en

conjunto con el paquete *LIBSVM 3.1* (Chang, Lin, & Tieleman, 2013). Para la redimensión de los datos se utilizó la función Kernel de Base Radial (RBF) (Ecuación (10)). Con la finalidad de evitar el sobre ajuste y aumentar el desempeño del modelo SVM para estimar la *ET_o*, los parámetros ϵ , C y γ de la SVM, y de la función Kernel de base radial se optimaron mediante el algoritmo genético (GA), utilizando validación cruzada ($VC = 5$ fóliders) (Quej *et al.*, 2017; Shrestha & Shukla, 2015), y variando los parámetros $\epsilon = 0.002$ a $\epsilon = 2$, $C = 0.0001$ a $C = 10$, y $\gamma = 0.0001$ a $\gamma = 2$. El GA se implementó utilizando el *software R* en conjunto con la librería *e1079* y *Caret*. Se utilizó el 60 % de los datos durante la etapa de entrenamiento y el 40 % en la etapa de validación.

Los parámetros optimizados por GA utilizados en el entrenamiento de la SVM se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros SVM óptimos obtenidos mediante GA.

Estación/modelo ID	Valores óptimos		
	Costo (C)	Gamma (γ)	Épsilon (ϵ)
Calakmul	1.471	0.334	0.147
Campeche	3.752	0.535	0.344
Cd. del Carmen	3.547	0.147	0.410
Escárcega	5.995	0.285	0.229
Monclova	8.223	0.069	0.255
Los Petenes	7.837	0.269	0.147

Programación de expresión genética (GEP)

La programación de la expresión génica (GEP) fue presentada por Ferreira (2001). Es una rama de los algoritmos evolutivos que tiene la capacidad de modelar los procesos dinámicos y no lineales. Es un algoritmo que pertenece a la familia de los algoritmos genéticos (GA) y programación genética (GP) tradicionales. Puede emular la evolución biológica basada en la programación por computadora para resolver un problema definido por el usuario.

Los GEP se consideran un híbrido entre los GA y GP. Utilizan programación genética para la solución del problema en forma de árbol, donde existen dos tipos de nodos:

- Terminales u hojas del árbol. No tienen descendientes, se asocian con las variables o constantes.
- Funciones. Tienen descendientes, se asocian con operadores del algoritmo que se desea desarrollar.

En GEP, los individuos se codifican primero como cadenas lineales de longitud fija como en GA. Luego, se expresan como entidades no lineales de diferentes tamaños y formas, como el GP (Ferreira, 2001). Además, un conjunto de terminales (coeficientes y predictores), funciones y operadores matemáticos se utilizan en el GEP para estimar la variable

dependiente (Mehdizadeh *et al.*, 2017), creando funciones de manera aleatoria y seleccionando aquellas que presenten un mejor ajuste a los resultados experimentales, permitiendo la generación de algoritmos y expresiones matemáticas de manera automática para la solución de problemas (Mattar, 2018; Shiri, 2017).

Implementación del modelo GEP en la estimación de la *ET_o*

En este estudio, la implementación de la técnica GEP se llevó a cabo utilizando el *software GenexprooTols* v. 5.0. Las variables de entrada son los valores de los datos meteorológicos de $T_{\text{máx}}$, $T_{\text{mín}}$, R_a y valores de ET_o -FAO56PM como variable objetivo. Los operadores aritméticos y funciones matemáticas implementadas dentro del programa fueron $\{+, -, \times, \div, \sqrt{x}, \sqrt[3]{x}, x^2, x^3, \ln(x), e^x, \sin(x), \cos(x), \text{Arctan}(x)\}$, recomendados para estudios hidrológicos (Mattar, 2018; Mehdizadeh *et al.*, 2017; Shiri, 2017). El 70 % de los datos se usaron para la etapa de entrenamiento y el 30 % para la validación, utilizando validación cruzada ($VC = 5$ fólbers) para evitar el sobreajuste. Los parámetros GEP utilizados en el presente estudio se muestran en la Tabla 3 (Shiri *et al.*, 2014).

Tabla 3. Parámetros del modelo GEP.

Parámetro	Valor
Número de cromosomas	30
Tamaño de cabeza	8
Número de genes	3
Función de enlace	Adición
Tipo de error en la función <i>fitness</i>	RMSE
Tasa de mutación	0.044
Tasa de inversión	0.1
Tasa de recombinación primer punto	0.3
Tasa de recombinación segundo punto	0.3
Tasa de recombinación de genes	0.1
Tasa de transposición de genes	0.1
Tasa de transposición de la secuencia de inserción	0.1
Raíz inserción secuencia transposición	0.1
Herramienta de penalización	Pp*

*Presión de parsimonia (*Parsimony pressure*).

XGBoost

Es uno de los algoritmos más importantes y potentes del "Machine Learning" (aprendizaje automático) creado por Chen y Guestrin (2016), utilizado para el análisis de problemas de regresión y clasificación estadística, el cual produce un modelo de predicción complejo a partir del ensamblaje de árboles de decisión (modelos simples) en un contexto de aprendizaje supervisado.

El modelo se basa en la teoría del aumento de gradiente, por lo que las predicciones de varios aprendices "débiles" (modelos cuyas predicciones son ligeramente mejores que las suposiciones aleatorias) se combinan para desarrollar un aprendiz "fuerte". Estos aprendices "débiles" se combinan siguiendo una estrategia de aprendizaje gradual, evitando un sobreajuste y optimizando los recursos de cómputo. Esto se obtiene simplificando todas las funciones que permitan combinar términos predictivos y de regularización, pero que, a su vez, mantenga una velocidad computacional óptima durante todo el procesamiento. Al comienzo del proceso de calibración, un aprendiz "débil" se ajusta a todo el espacio de datos, y luego un segundo aprendiz se ajusta a los residuos de la primera. Este proceso de ajuste de un modelo a los residuos del anterior continúa hasta que se alcanza algún criterio de detención (minimización de la raíz cuadrada media del error). El resultado es un tipo de media ponderada de las predicciones individuales de cada alumno débil. Tradicionalmente, los árboles de regresión se seleccionan como aprendices "débiles" (Fan *et al.*, 2018a). Bajo este contexto el modelo XGBoost se basa en la siguiente función objetivo: *pérdida + regularizador*:

$$Obj^{(t)} = \sum_{i=1}^n l(y_i, \hat{y}_i) + \sum_{i=1}^t \Omega(f_i) \quad (11)$$

donde l es el término predictivo y Ω el término de regularización. La función de pérdida para el término predictivo puede ser especificada por el usuario. El término de regularización se obtiene con una expresión analítica basada en el número de hojas del árbol y las puntuaciones de cada hoja. El punto clave del proceso de calibración de XGBoost es que ambos términos se reordenan en última instancia en la siguiente expresión:

$$Obj^{(t)} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^T \frac{G_j^2}{H_j + \lambda} + \gamma T \quad (12)$$

donde G y H se obtienen de la expansión de las series de Taylor de la función de pérdida; λ es el parámetro de regularización, y T es el número de hojas en un árbol. Esta expresión analítica de la función objetivo permite un rápido escaneo de izquierda a derecha de las posibles divisiones del árbol, pero siempre teniendo en cuenta la complejidad.

XGBoost tiene una amplia gama de parámetros de ajuste. Además, la flexibilidad del algoritmo se mejora al dar la oportunidad al usuario de incluir algunos parámetros autodefinidos, como la función de pérdida, o la métrica utilizada para la validación y prueba (Urraca, Antonanzas, Antonanzas-Torres, & Martinez-De-Pison, 2017).

Implementación del modelo XGBoost en la estimación de la *ET_o*

Para la implementación del modelo XGBoost, como primer paso se optimizaron los hiperparámetros *nrounds*, *max_depth*, *eta*, *gamma*, *colsample_bytree*, *min_child_weight* y *subsample* (Tabla 4) utilizando la librería *Caret* del *Software R* (Fan *et al.*, 2018a); segundo, se ajustó el modelo XGBoost utilizando la librería “Xgboost” del *Software R*, utilizando validación cruzada (*VC* = 5 *fólders*) para evitar el sobreajuste. El 70 % de los datos se usó para la etapa de entrenamiento y el 30 % para la validación. Las variables de entrada al modelo son los valores de los datos meteorológicos de $T_{\text{máx}}$, $T_{\text{mín}}$ y R_a , los valores de *ET_o*-FAO56PM como variable objetivo.

Tabla 4. Hiperparámetros XGBoost optimizados.

Parámetros ajustados	Calakmul	Campeche	Cd. del Carmen	Escárcega	Monclova	Los Petenes
Nrounds	50	50	50	50	150	50
Max_depth	2	3	3	3	2	3

Eta	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
Gamma	0	0	0	0	0	0
Colsample bytree	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Min_child_weight	1	1	1	1	1	1
subsample	1	1	1	1	0.75	1

Análisis estadístico

En el presente estudio se utilizaron cuatro indicadores estadísticos para evaluar el desempeño de los modelos convencionales y de inteligencia artificial, estos indicadores son coeficiente de determinación (R^2 ; Ecuación (13)); raíz cuadrada media del error (RMSE; Ecuación (14)); error absoluto medio (MAE; Ecuación (15)); error medio de sesgo (MBE; Ecuación (16)):

$$R^2 = \frac{[\sum_{i=1}^n (P_i - P_{prom})(O_i - O_{prom})]^2}{\sum_{i=1}^n (P_i - P_{prom})^2 \sum_{i=1}^n (O_i - O_{prom})^2} \quad (13)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_i - O_i)^2} \quad (14)$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (|P_i - O_i|) \quad (15)$$

$$MBE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (P_i - O_i) \quad (16)$$

donde n es el número de comparaciones; P_i y O_i , valores estimados y observados de ET_o -FAO56PM, respectivamente; P_{prom} , el promedio de los valores estimados de ET_o ; O_{prom} , el promedio de los valores observados de ET_o ; las unidades de ET_o se encuentran en mm d^{-1} .

R^2 se usa por lo común para estimar el desempeño de modelos hidrológicos. Representa la fracción de los valores estimados que son los más cercanos a la línea de datos de medición. Valores del coeficiente de determinación cercanos a 1 indican modelos más eficientes y la línea de regresión se ajusta mejor a los datos. EL RMSE es una medida utilizada con frecuencia para comparar errores de predicción en diferentes modelos; cuanto menor sea su valor, mejor será la capacidad predictiva de un modelo en términos de su desviación absoluta. El MAE es la suma de los valores absolutos de los errores divididos por el número de observaciones; se usa con frecuencia para medir qué tan cerca están los valores estimados de los valores observados. El MBE proporciona información sobre la tendencia del modelo a sobreestimar o subestimar la variable; cuantifica el error sistemático del modelo.

La evaluación de la incertidumbre de los indicadores estadísticos R^2 , RMSE, MAE y MBE se realizó mediante la construcción de intervalos de confianza *bootstrap* (ICB) al 95 % de nivel de confianza. Para tal propósito se utilizó el método no paramétrico *bootstrap* percentil como técnica de remuestreo, utilizando $B = 10\ 000$ réplicas con remplazamiento, con el propósito de inducir mayor precisión en las estimaciones (Efron, 1992).

Los ICB ofrecen una manera de estimar con alta probabilidad un rango de valores en el que se encuentra el valor del parámetro (indicador estadístico).

También se computó el error estándar de la distribución (ee) y el valor de cada indicador estadístico *bootstrap*, calculando la desviación estándar y la media de las B réplicas.

Resultados

En el presente estudio se evaluaron dos ecuaciones convencionales y tres técnicas de inteligencia artificial para estimar la ET_o utilizando la variable de temperatura del aire.

En la Tabla 5 se observan los índices estadísticos obtenidos mediante *bootstrap* (media de las B réplicas *bootstrap*). Entre las ecuaciones convencionales evaluadas, el modelo de Camargo mostró

mejores resultados globales ($R^2 = 0.734$; MAE = 0.564; RMSE = 0.721; MBE = -0.008) respecto a la ecuación de HS ($R^2 = 0.727$; MAE = 0.588; RMSE = 0.750; MBE = -0.032), siendo la estación de Monclova donde presentó mejor desempeño ($R^2 = 0.815$; MAE = 0.488; RMSE = 0.608; MBE = -0.011). De manera global, la ecuación de Camargo tuvo una tendencia a subestimar ligeramente valores de ET_o según el indicador MBE = -0.008. Respecto a la ecuación de Camargo, el coeficiente K_{CA1} varió de 34.922 a 44.476, y el coeficiente K_{CA2} varió de 0.195 y 0.290. En la ecuación de HS, el coeficiente K_{HS} calibrado varió de 0.0015 a 0.0027.

Tabla 5. Índices estadísticos *bootstrap* (R^2 , MAE, RMSE y MBE) de los modelos convencionales y de inteligencia artificial usados para la estimación de la ET_o de cada estación meteorológica.

Estación/ modelo	R^2	MAE (mm d ⁻¹)	RMSE (mm d ⁻¹)	MBE (mm d ⁻¹)	K_{HS}	K_{CA1}	K_{CA2}
Calakmul							
HS	0.700	0.569	0.729	-0.055	0.0015		
Camargo	0.712	0.534	0.688	0.028		36.071	0.200
SVM	0.740	0.486	0.646	0.046			
GEP	0.696	0.544	0.719	-0.003			
XGBoost	0.771	0.467	0.607	-0.0004			
Campeche							
HS	0.703	0.550	0.709	-0.010	0.0020		
Camargo	0.635	0.623	0.797	0.037		40.256	0.218

SVM	0.731	0.519	0.680	-0.003			
GEP	0.695	0.561	0.726	0.036			
XGBoost	0.695	0.543	0.721	-0.012			
Cd. del Carmen							
HS	0.694	0.633	0.820	-0.002	0.0027		
Camargo	0.702	0.627	0.811	0.005		44.476	0.240
SVM	0.742	0.585	0.778	-0.056			
GEP	0.721	0.638	0.809	-0.034			
XGBoost	0.703	0.611	0.802	0.032			
Escárcega							
HS	0.711	0.654	0.825	-0.050	0.0018		
Camargo	0.783	0.554	0.705	-0.036		38.581	0.211
SVM	0.838	0.471	0.608	0.034			
GEP	0.773	0.561	0.713	0.030			
XGBoost	0.815	0.500	0.642	-0.043			
Monclova							
HS	0.796	0.523	0.651	0.014	0.0020		
Camargo	0.815	0.488	0.608	-0.011		39.391	0.214
SVM	0.852	0.426	0.531	-0.046			
GEP	0.816	0.500	0.618	0.009			
XGBoost	0.842	0.442	0.569	0.025			
Los Petenes							
HS	0.755	0.599	0.767	-0.089	0.0014		
Camargo	0.754	0.555	0.716	-0.071		34.922	0.195

SVM	0.801	0.392	0.574	-0.042			
GEP	0.812	0.406	0.574	-0.022			
XGBoost	0.804	0.414	0.584	0.041			
Todas las estaciones							
HS	0.727	0.588	0.750	-0.032			
Camargo	0.734	0.564	0.721	-0.008			
SVM	0.784	0.480	0.636	-0.011			
GEP	0.752	0.535	0.693	0.003			
XGBoost	0.772	0.496	0.654	0.007			

* En los modelos de inteligencia artificial, los índices estadísticos *bootstrap* corresponden a los obtenidos en el proceso de validación.

** K_{HS} , K_{CA1} , K_{CA2} son los coeficientes empíricos ajustados de las ecuaciones de Hargreaves-Samani y Camargo, respectivamente.

Respecto a los modelos de inteligencia artificial para estimar la ET_o , la Tabla 5 muestra que el modelo SVM obtuvo el mejor desempeño con relación a los otros modelos evaluados, obteniendo valores de $R^2 = 0.784$, $MAE = 0.480$, $RMSE = 0.636$ y $MBE = -0.011$, siendo la estación de Monclova donde se presentó mejor desempeño ($R^2 = 0.852$; $MAE = 0.426$; $RMSE = 0.531$; $MBE = -0.046$). Le sigue el modelo XGBoost con resultados de $R^2 = 0.772$, $MAE = 0.496$, $RMSE = 0.654$, y $MBE = 0.007$, donde el mejor desempeño fue en la estación de Monclova ($R^2 = 0.842$; $MAE = 0.442$; $RMSE = 0.569$; $MBE = 0.025$). El modelo GEP fue el de menor rendimiento comparado con los otros modelos de inteligencia artificial, obteniendo resultados de $R^2 = 0.752$, $MAE = 0.535$, $RMSE =$

0.693 y $MBE = 0.003$; sin embargo, su rendimiento fue superior a lo obtenido por las ecuaciones convencionales.

El modelo SVM de manera general presentó una tendencia a subestimar valores de ET_o de acuerdo con un valor global de $MBE = -0.011$, mientras que los modelos GEP y XGBoost presentaron una leve tendencia a sobreestimar valores de ET_o .

El modelo SVM tiene buen rendimiento cuando se realiza el ajuste de los parámetros de Costo, Gamma y Épsilon utilizando el algoritmo genético. Asimismo, al usar validación cruzada se evita el sobreajuste del modelo.

Una de las principales ventajas del método SVM sobre los demás métodos radica en que el problema no lineal siempre convergerá en un mínimo global.

Por otra parte, una característica útil de la técnica GEP es que proporciona una expresión algebraica para estimar la ET_o , que puede programarse en una hoja de cálculo, *software R*, *Matlab* o *Python*. En la Tabla 6 se presentan las expresiones algebraicas obtenidas por el modelo GEP para las seis estaciones meteorológicas.

Tabla 6. Expresiones algebraicas obtenidas por el modelo GEP para cada estación meteorológica.

Estación	Expresión matemática

Calakmul	$ET_o = \frac{T_{máx}}{\sqrt[3]{(0.815 * T_{máx}} + \frac{\text{Arctan}(T_{máx}) * (-9.223)}{\text{Arctan}(Ra - 5.126)}$ $+ \frac{Ra}{\text{Arctan}(T_{máx} - T_{mín} - \log(Ra + T_{mín}))}$
Campeche	$ET_o = \exp[\cos(\sqrt{T_{máx}})^9] + \exp\left[\sqrt{\cos\left(\sqrt{\frac{1.707}{T_{mín}}} + Ra\right)^3} + \cos\left[\frac{\left(\frac{1.707}{T_{mín}}\right) + T_{máx}}{\sqrt{(T_{máx})^3}}\right]\right]$
Cd. del Carmen	$ET_o = \sqrt{\left(\frac{Ra - (T_{máx} + T_{mín}) * \sin(T_{máx})}{Ra}\right)} + \text{Arctan}[(-3.589 * 8.418) + T_{máx} - \sqrt{T_{mín}} +$ $\log(T_{máx} - 7.291)] + \sin\left[\frac{(Ra * -3.589) - T_{mín}}{T_{máx} - \sqrt[3]{7.291 + T_{mín}}}\right]$
Escárcega	$ET_o = \log\left(\frac{7.347}{\sqrt[27]{T_{mín}}}\right) + \left(\frac{Ra * \sqrt[3]{6.801}}{7.347 - 9.023 + T_{máx}}\right) + \left(\frac{Ra * \sqrt{T_{máx} - T_{mín}}}{7.347^2 - T_{máx}}\right)$
Monclova	$ET_o = -13.981 + \sqrt[3]{2Ra} + \frac{T_{máx}}{\sqrt[3]{\frac{T_{máx}}{T_{mín}}}} + \sqrt[3]{\sqrt[6]{Ra} + \sqrt[3]{-3.443 + Ra}}$
Los Petenes	$ET_o = \log(\log(\log(4.244 + T_{máx}) + T_{máx}^{27} + \left(\frac{\sqrt[3]{2Ra}}{\log\left(\frac{T_{máx}}{T_{mín}}\right)}\right) + \log\left(\frac{Ra}{4.244^3 * Ra}\right))$

Como un ejemplo práctico del modelo GEP, se proporciona la fórmula en formato de Microsoft Excel®, cuyas entradas corresponden a las variables de $T_{mín}$, $T_{máx}$, Ra :

$$B2 / ((M2 * T_{\text{máx}})^{(1/3)}) + (\text{ATAN}(T_{\text{máx}}) * M3) / (\text{ATAN}(R_a - M4)) + R_a / (\text{ATAN}((T_{\text{máx}} - T_{\text{mín}}) - \text{LOG}(R_a)) + T_{\text{mín}})$$

donde $M2 = 0.0815$; $M3 = 9.223$; $M4 = 5.126$ son constantes en el modelo.

Así se verifica que al ingresar los valores de $T_{\text{máx}} = 31.7$, $T_{\text{mín}} = 18.40$ y $R_a = 38.87$, obtendremos el valor de la $ET_o = 3.407 \text{ mm d}^{-1}$.

La Tabla 7 muestra los intervalos de confianza *bootstrap* (ICB) al 95 % de nivel de confianza y el error estándar de la distribución (EE) de los índices estadísticos R^2 , MAE, RMSE y MBE de los modelos convencionales y de inteligencia artificial. De manera general, los intervalos de confianza muestran una amplitud reducida, relacionada con error estándar, lo cual indica que si utilizamos muestras aleatorias y se determinan sus indicadores estadísticos de evaluación, éstos variarán en un rango siempre aceptable.

Tabla 7. ICB (límite inferior [LI] = 2.5 % y límite superior [LS] = 97.5 %) al 95 % de nivel de confianza, y el error estándar de la distribución (ee) de los índices estadísticos R^2 , MAE, RMSE y MBE de los modelos convencionales y de inteligencia artificial.

Estació n / modelo	R^2			MAE (mm d ⁻¹)			RMSE (mm d ⁻¹)			MBE (mm d ⁻¹)		
	LI	LS	ee	LI	LS	ee	LI	LS	ee	LI	LS	ee
Calakmul												

HS	0.6 83	0.7 17	0.0 08	0.5 54	0.5 84	0.0 07	0.7 09	0.7 48	0.0 09	- 0.07 9	- 0.03 1	0.01 2
Camargo	0.6 96	0.7 27	0.0 07	0.5 19	0.5 48	0.0 07	0.6 69	0.7 06	0.0 09	0.00 6	0.04 9	0.01 1
SVM	0.7 15	0.7 65	0.0 13	0.4 62	0.5 11	0.0 12	0.6 15	0.6 77	0.0 16	0.00 9	0.08 3	0.01 9
GEP	0.6 67	0.7 24	0.0 14	0.5 16	0.5 72	0.0 14	0.6 82	0.7 57	0.0 19	- 0.04 6	0.03 9	0.02 2
XGBoost	0.7 57	0.7 86	0.0 07	0.4 53	0.4 82	0.0 07	0.5 89	0.6 26	0.0 09	- 0.02 3	0.02 3	0.01 2
Campeche												
HS	0.6 88	0.7 17	0.0 07	0.5 37	0.5 62	0.0 06	0.6 92	0.7 26	0.0 08	- 0.02 9	0.00 9	0.00 9
Camargo	0.6 17	0.6 52	0.0 08	0.6 09	0.6 36	0.0 07	0.7 78	0.8 15	0.0 09	0.01 4	0.05 9	0.01 1
SVM	0.7 07	0.7 54	0.0 11	0.4 97	0.5 4	0.0 11	0.6 52	0.7 08	0.0 14	- 0.03 6	0.02 9	0.01 7
GEP	0.6 69	0.7 2	0.0 13	0.5 37	0.5 84	0.0 12	0.6 94	0.7 58	0.0 16	- 0.00 1	0.07 3	0.01 8
XGBoost	0.6 62	0.7 27	0.0 16	0.5 17	0.5 69	0.0 13	0.6 82	0.7 59	0.0 19	- 0.05 2	0.02 8	0.02 1

Cd. del Carmen												
HS	0.6 62	0.7 26	0.0 16	0.6 03	0.6 62	0.0 15	0.4 00	1.2 41	0.2 14	- 0.04 9	0.04 5	0.02 4
Camargo	0.6 71	0.7 32	0.0 16	0.5 97	0.6 56	0.0 15	0.7 70	0.8 52	0.0 21	- 0.04 1	0.05 2	0.02 3
SVM	0.6 92	0.7 92	0.0 25	0.5 34	0.6 37	0.0 26	0.7 00	0.8 56	0.0 39	- 0.13 4	0.02 1	0.03 9
GEP	0.6 75	0.7 66	0.0 23	0.5 85	0.6 91	0.0 27	0.7 42	0.8 75	0.0 34	- 0.11 8	0.05 0	0.04 3
XGBoost	0.6 39	0.7 67	0.0 32	0.5 51	0.6 72	0.0 31	0.7 18	0.8 86	0.0 43	- 0.06 1	0.12 5	0.04 7
Escárcega												
HS	0.6 95	0.7 27	0.0 08	0.6 35	0.6 73	0.0 09	0.8 02	0.8 47	0.0 12	- 0.08 2	- 0.01 8	0.01 6
Camargo	0.7 69	0.7 96	0.0 07	0.5 37	0.5 70	0.0 08	0.6 85	0.7 24	0.0 10	- 0.06 3	- 0.00 9	0.01 4
SVM	0.8 17	0.8 59	0.0 11	0.4 45	0.4 96	0.0 13	0.5 74	0.6 42	0.0 17	- 0.00 6	0.07 4	0.02 1
GEP	0.7 45	0.8 00	0.0 14	0.5 30	0.5 92	0.0 15	0.6 77	0.7 49	0.0 18	- 0.01 8	0.07 9	0.02 5

XGBoost	0.7 91	0.8 38	0.0 12	0.4 70	0.5 31	0.0 15	0.6 06	0.6 78	0.0 18	- 0.09 3	0.00 6	0.02 5
Monclova												
HS	0.7 81	0.8 11	0.0 07	0.5 07	0.5 39	0.0 08	0.6 32	0.6 70	0.0 09	- 0.05 8	- 0.00 4	0.01 4
Camargo	0.8 02	0.8 29	0.0 06	0.4 73	0.5 03	0.0 07	0.5 90	0.6 26	0.0 09	- 0.03 6	0.01 4	0.01 3
SVM	0.8 32	0.8 71	0.0 09	0.4 03	0.4 49	0.0 12	0.5 03	0.5 58	0.0 14	- 0.08 4	- 0.00 7	0.01 9
GEP	0.7 92	0.8 39	0.0 12	0.4 71	0.5 28	0.0 14	0.5 85	0.6 51	0.0 16	- 0.03 7	0.05 6	0.02 4
XGBoost	0.8 18	0.8 66	0.0 12	0.4 12	0.4 72	0.0 15	0.5 32	0.6 05	0.0 18	- 0.02 2	0.07 2	0.02 4
Los Petenes												
HS	0.7 10	0.8 00	0.0 23	0.5 64	0.6 33	0.0 17	0.7 15	0.8 18	0.0 26	- 0.14 4	- 0.03 5	0.02 7
Camargo	0.7 10	0.7 98	0.0 22	0.5 23	0.5 88	0.0 16	0.6 65	0.7 67	0.0 26	- 0.12 2	- 0.01 9	0.02 6
SVM	0.7 24	0.8 78	0.0 39	0.3 38	0.4 46	0.0 27	0.4 63	0.6 86	0.0 57	- 0.11 4	0.03 0	0.03 7

GEP	0.7 38	0.8 86	0.0 37	0.3 52	0.4 60	0.0 27	0.4 63	0.6 84	0.0 56	- 0.09 7	0.05 4	0.03 8
XGBoost	0.7 42	0.8 66	0.0 32	0.3 53	0.4 73	0.0 30	0.4 94	0.6 74	0.0 46	- 0.04 2	0.12 3	0.04 2

Discusión

Se evaluaron dos modelos convencionales y tres técnicas de inteligencia artificial para estimar valores de ET_o , siendo las variables de entrada para todos los modelos los datos de $T_{\text{máx}}$, $T_{\text{mín}}$ y R_a , excepto para el modelo de Camargo, que utiliza las horas máximas de insolación para un determinado sitio; de esta manera, los modelos tienen un ámbito de uso espacial y temporal delimitado por la amplitud térmica.

En un caso de clima árido y súper húmedo donde existe una amplitud térmica mayor, Camargo *et al.* (1999) presentaron una modificación al método de Thornthwaite usando el término "temperatura efectiva" $T_{ef} = 0.36 (3 T_{\text{máx}} - T_{\text{mín}})$, obteniendo excelentes resultados para regiones súper húmedas de Brasil. En el presente estudio, la ecuación empírica de Camargo obtuvo mejores estimaciones de ET_o en comparación con la ecuación de HS, esta última comúnmente utilizada en

la península de Yucatán, México, para estimar la ET_o cuando solo existen datos de temperatura, lo anterior debido a que en las estaciones estudiadas existe mayor amplitud térmica. Asimismo, la calibración del coeficiente K_{HS} de la ecuación de HS coincide con el obtenido por Bautista, Bautista y Delgado-Carranza (2009) para algunos sitios de la península de Yucatán, donde el valor más alto del coeficiente $K_{HS} = 0.0027$ se observó en la estación de Cd. del Carmen, rodeada por aguas del golfo de México, y los valores más bajos se observaron en regiones rodeadas por abundante vegetación, como en los casos de las reservas de la biosfera de los Petenes ($K_{HS} = 0.0014$) y Calakmul ($K_{HS} = 0.0015$). Similar resultado obtuvieron Quej, Almorox, Arnaldo y Moratíel (2019) al evaluar la ET_o diaria utilizando la ecuación de HS y Camargo, obteniendo valores de RMSE de 0.70 y 0.80 mm d⁻¹, respectivamente. También en un estudio regional realizado por Kelso-Bucio *et al.* (2013) se calibró el coeficiente empírico de la ecuación de Hargreaves, y se consiguieron valores de RMSE en el rango de 0.68 a 0.87 mm d⁻¹ para la región norte y centro del estado de Campeche, México, valores similares a este estudio, donde el valor de RMSE en la ecuación de HS tuvo una variación de 0.651 a 0.820 mm d⁻¹.

Entre las técnicas de inteligencia artificial evaluadas para estimarla ET_o , el modelo SVM utilizando el kernel de base radial presentó mejores resultados. GEP obtuvo el rendimiento más bajo de las tres técnicas en ambas etapas; esto coincide con los resultados obtenidos por Mehdizadeh *et al.* (2017) en regiones áridas y semiáridas de Irán, donde implementaron la técnica GEP, dos modelos SVM de base radial y polinomial; y MARS (*Spline* de regresión adaptativa multivariada) comparándolo con 16 ecuaciones convencionales basadas en

transferencia de masa, radiación y parámetros meteorológicos. Los resultados revelaron que tanto MARS como SVM de base radial obtuvieron mejores estimaciones que el resto de las técnicas de inteligencia artificial y que las ecuaciones convencionales. Por otra parte, los resultados de las técnicas SMV y XGBoost coinciden con un estudio realizado en China por Fan *et al.* (2018b), donde evaluaron algunos métodos de inteligencia artificial, SVM y XGBoost entre ellos. Los resultados obtenidos en el clima subhúmedo utilizando solo datos de temperatura del aire y con la técnica XGBoost obtuvo un valor de $RMSE = 0.723 \text{ mm d}^{-1}$ y con la técnica SVM un valor de $RMSE = 0.717 \text{ mm d}^{-1}$.

Finalmente, la técnica XGBoost obtuvo un desempeño muy cercano a SVM. Sin embargo, se recomienda el uso de SVM de base radial al ser una técnica más robusta por sus fuertes bases matemáticas, con menos gasto computacional al no usar todos los datos para el cálculo sino solo algunos llamados vectores de soporte, además es una técnica con menos tendencia al sobreajuste una vez que sus parámetros han sido ajustados vía algoritmo GA.

Conclusiones

De las ecuaciones convencionales evaluadas basadas en temperatura, la ecuación propuesta por Camargo obtuvo mejor desempeño en la estimación de la ET_o , por lo que se recomienda su uso para climas cálidos-subhúmedos, como el de la región del estudio. En ambos casos, el estudio provee de coeficientes calibrados tanto para estaciones que se localizan en sitios cercanos al mar y en sitios tierra adentro.

Respecto a los modelos de inteligencia artificial, el modelo SVM de base radial se recomienda para realizar estimaciones de ET_o .

El ajuste previo de los parámetros de los modelos de inteligencia artificial mediante algoritmos es fundamental para evitar un sobreajuste que afectaría a futuras estimaciones utilizando otras series de datos.

Por otra parte, es importante destacar que los modelos GEP también son una buena opción al momento de realizar estimaciones de la ET_o , ya que el modelo algebraico proporcionado por la técnica se podría programar en una hoja de cálculo u otro *software*, y de este modo realizar predicciones; como se comprobó en el presente estudio, el modelo GEP superó ligeramente a los modelos convencionales.

Los modelos de inteligencia artificial son una excelente opción para estimar valores de ET_o al superar a las ecuaciones convencionales; sin embargo, para su implementación se requiere de un conocimiento especializado en el uso de *software* y ejecución de códigos de programación.

Los modelos evaluados en este estudio se pueden utilizar en regiones de clima cálidos subhúmedos y en los rangos de temperatura señalados en la Figura 2.

En futuros trabajos se podría evaluar el efecto de la humedad relativa, velocidad del viento en la estimación de la *ET_o* para diferentes meses del año y bajo condiciones extremas de lluvia.

Para la implementación de los modelos de inteligencia artificial descritos en este estudio, se recomienda el uso del *software* libre *R*. En caso de requerir los códigos para su implementación, se pueden solicitar vía correo electrónico al autor para correspondencia de este artículo.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) y al Colegio de Postgraduados Campus Campeche por el apoyo financiero para realizar los estudios de maestría, de la que se deriva esta investigación.

Referencias

- Allen, R. G., Pereira, L. S., Raes, D., & Smith, M. (1998). Crop evapotranspiration. Guidelines for computing crop water requirements. FAO Irrigation and drainage paper 56. *Irrigation and Drainage*, 300(9), D05109.
- Almorox, J., Senatore, A., Quej, V. H., & Mendicino, G. (2018). Worldwide assessment of the Penman-Monteith temperature approach for the estimation of monthly reference evapotranspiration. *Theoretical and Applied Climatology*, 131(1-2), 693-703. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s00704-016-1996-2>
- Antonopoulos, V. Z., & Antonopoulos, A. V. (2017). Daily reference

evapotranspiration estimates by artificial neural networks technique and empirical equations using limited input climate variables. *Computers and Electronics in Agriculture*, 132, 86-96. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.compag.2016.11.011>

Bautista, F., Bautista, D., & Delgado-Carranza, C. (2009). Calibration of the equations of Hargreaves and Thornthwaite to estimate the potential evapotranspiration in semi-arid and subhumid tropical climates for regional applications. *Atmósfera*, 22(4), 331-348.

Čadro, S., Uzunović, M., Žurovec, J., & Žurovec, O. (2017). Validation and calibration of various reference evapotranspiration alternative methods under the climate conditions of Bosnia and Herzegovina. *International Soil and Water Conservation Research*, 5(4), 309-324. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2017.07.002>

Camargo, A. P., Marin, F. R., Sentelhas, P. C., & Picini, A. G. (1999). Adjust of the Thornthwaite's method to estimate the potential evapotranspiration for arid and superhumid climates, based on daily temperature amplitude [JOUR]. *Revista Brasileira de Agrometeorologia*, 7(2), 251-257.

Chang, C., Lin, C., & Tieleman, T. (2013). LIBSVM: A library for support vector machines. *ACM Transactions on Intelligent Systems and Technology (TIST)*, 307, 1-39. Recuperado de <https://doi.org/10.1145/1961189.1961199>

Chen, T., & Guestrin, C. (2016). XGBoost: A scalable tre boosting system. *KDD '16: Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, 19(6).

Recuperado de <https://doi.org/10.1145/2939672.2939785>

Efron, B. (1992). *Bootstrap methods: Another look at the jackknife*.

Recuperado de https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4380-9_41

Fan, J., Wang, X., Wu, L., Zhou, H., Zhang, F., Yu, X.,... & Xiang, Y. (2018a). Comparison of support vector machine and extreme gradient boosting for predicting daily global solar radiation using temperature and precipitation in humid subtropical climates: A case study in China. *Energy Conversion and Management*, 164(January), 102-111. Recuperado de

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.087>

Fan, J., Yue, W., Wu, L., Zhang, F., Cai, H., Wang, X.,... & Xiang, Y. (2018b). Evaluation of SVM, ELM and four tree-based ensemble models for predicting daily reference evapotranspiration using limited meteorological data in different climates of China. *Agricultural and Forest Meteorology*, 263, 225-241. Recuperado de

<https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2018.08.019>

Feng, Y., Cui, N., Zhao, L., Hu, X., & Gong, D. (2016). Comparison of ELM, GANN, WNN and empirical models for estimating reference evapotranspiration in humid region of Southwest China. *Journal of Hydrology*, 536, 376-383. Recuperado de

<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.02.053>

Ferreira, C. (2001). Gene Expression Programming: a New Adaptive Algorithm for Solving Problems. *Arxiv.org*. Recuperado de <https://arxiv.org/abs/cs/0102027>

Gong, D., Feng, Y., Jia, Y., Cui, N., Li, C., & Zhao, L. (2016). Calibration

of hargreaves model for reference evapotranspiration estimation in Sichuan basin of southwest China. *Agricultural Water Management*, 181, 1-9. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2016.11.010>

INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2017). *Anuario estadístico y geográfico de Campeche 2017*. Recuperado de <https://doi.org/10.1111/j.1469-8749.2009.03468.x>

Jovic, S., Nedeljkovic, B., Golubovic, Z., & Kostic, N. (2018). Evolutionary algorithm for reference evapotranspiration analysis. *Computers and Electronics in Agriculture*, 150(April), 1-4. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.compag.2018.04.003>

Kelso-Bucio, H., Ba, K. M., Magaña, H. F., Sánchez, M. S., Reyes, L. D., & Pascual, R. F. (2013). Recalibración regional de los coeficientes de Hargreaves (HE y KRS) en México. *XXII Congreso Nacional de Hidráulica y 1er Congreso Internacional de Ingeniería Agrícola*, México.

Mattar, M. (2018). Using gene expression programming in monthly reference evapotranspiration modeling: A case study in Egypt. *Agricultural Water Management*, 198, 28-38. Recuperado de <https://doi.org/S0378377417304092>

Mattar, M. A., & Alazba, A. A. (2019). GEP and MLR approaches for the prediction of reference evapotranspiration. *Neural Computing and Applications*, 31(10), 5843-5855. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s00521-018-3410-8>

Mehdizadeh, S. (2018). Estimation of daily reference evapotranspiration

- (ETo) using artificial intelligence methods: Offering a new approach for lagged ETodata-based modeling. *Journal of Hydrology*, 559, 794-812. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.02.060>
- Mehdizadeh, S., Behmanesh, J., & Khalili, K. (2017). Using MARS, SVM, GEP and empirical equations for estimation of monthly mean reference evapotranspiration. *Computers and Electronics in Agriculture*, 139, 103-114. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.compag.2017.05.002>
- Quej, V. H., Almorox, J., Arnaldo, J. A., & Moratíel, R. (2019). Evaluation of temperature-based methods for the estimation of reference evapotranspiration in the Yucatán Peninsula, Mexico. *Journal of Hydrologic Engineering*, 24(2). Recuperado de [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\) HE.1943-5584.0001747](https://doi.org/10.1061/(ASCE) HE.1943-5584.0001747)
- Quej, V. H., Almorox, J., Arnaldo, J. A., & Saito, L. (2017). ANFIS, SVM and ANN soft-computing techniques to estimate daily global solar radiation in a warm sub-humid environment. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 155, 62-70. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jastp.2017.02.002>
- RDevelopment, C. (2009). *TEAM 2009: R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Vienna, Austria: RDevelopment.
- Salazar, E. A. Q., Ureña, W. A., & Gallego, H. A. B. (2010). Interfaz gráfica para la interpolación de datos a través de splines. *Scientia et Technica*, 1(44), 195-200.
- Shiri, J. (2017). Evaluation of FAO56-PM, empirical, semi-empirical and gene expression programming approaches for estimating daily

- reference evapotranspiration in hyper-arid regions of Iran. *Agricultural Water Management*, 188, 101-114. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2017.04.009>
- Shiri, J., Sadraddini, A. S., Nazemi, A. H., Kisi, O., Landeras, G., Fakheri Fard, A., & Marti, P. (2014). Generalizability of Gene Expression Programming-based approaches for estimating daily reference evapotranspiration in coastal stations of Iran. *Journal of Hydrology*, 508, 1-11. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.10.034>
- Shrestha, N. K., & Shukla, S. (2015). Support vector machine based modeling of evapotranspiration using hydro-climatic variables in a sub-tropical environment. *Agricultural and Forest Meteorology*, 200, 172-184. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2014.09.025>
- Topi, P. K. P., & Vanita, N. (2017). Estimation of reference evapotranspiration using data driven techniques under limited data conditions. *Modeling Earth Systems and Environment*. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s40808-017-0367-z>
- Torrente-Cantó, L. (2018). *Reconstrucción basada en interpolación de Hermite aplicada a funciones discontinuas*. Recuperado de <http://repositorio.upct.es/handle/10317/7584>
- Urraca, R., Antonanzas, J., Antonanzas-Torres, F., & Martinez-De-Pison, F. J. (2017). Estimation of daily global horizontal irradiation using extreme gradient boosting machines. *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 527, 105-113. Recuperado de

<https://doi.org/10.1007/978-3-319-47364-211>

Vapnik, V. N. (2000). *The Nature of Statistical Learning Theory* (2nd ed.). New York, USA: Springer-Verlag.

Webb, C. P. (2010). *Bureau of meteorology reference evapotranspiration calculations*. (February), 20.

Wen, X., Si, J., He, Z., Wu, J., Shao, H., & Yu, H. (2015). Support-vector-machine-based models for modeling daily reference evapotranspiration with limited climatic data in extreme arid regions. *Water Resources Management*, 29(9), 3195-3209. Recuperado de <https://doi.org/10.1007/s11269-015-0990-2>

Zhang, Z., Gong, Y., & Wang, Z. (2018). Accessible remote sensing data based reference evapotranspiration estimation modelling. *Agricultural Water Management*, 210(July), 59-69. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2018.07.039>

DOI: 10.24850/j-tyca-2021-03-03

Articles

**Impact of chemical and microbiological water quality
on bacterial community assemblage of San Juan River
(Sierra del Rosario, Biosphere Reserve, Cuba)**

**Impacto de la calidad química y microbiológica del agua
sobre la estructura de la comunidad bacteriana del río
San Juan (Sierra del Rosario, Reserva de la Biosfera,
Cuba)**

Jeny A. Larrea-Murrell¹, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6067-6331>

Tristano Bacchetti-De-Gregoris²

Mayra Heydrich-Pérez³, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1849-1333>

Daysi Lugo-Moya⁴, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8401-1430>

Abraham Estéve-Núñez⁵, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4857-9616>

Karina Boltes-Espínola⁶, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9686-7730>

Marcia M. Rojas-Badía⁷ ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4958-1873>

¹Laboratorio de Ecología Microbiana, Departamento de Microbiología y Virología, Facultad de Biología, Universidad de La Habana, La Habana,

Cuba, adina@fbio.uh.cu / Instituto Madrileño de Estudios Avanzados Agua (IMDEA Agua), Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, Spain

²Instituto Madrileño de Estudios Avanzados Agua (IMDEA Agua), Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, Spain, tristanoontravel@gmail.com

³Laboratorio de Ecología Microbiana, Departamento de Microbiología y Virología, Facultad de Biología, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba, mayra@fbio.uh.cu

⁴Laboratorio de Ecología Microbiana, Departamento de Microbiología y Virología, Facultad de Biología, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba, daysi@fbio.uh.cu

⁵Instituto Madrileño de Estudios Avanzados Agua (IMDEA Agua), Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, Spain, abraham.esteve@uah.es

⁶Instituto Madrileño de Estudios Avanzados Agua (IMDEA Agua), Parque Científico Tecnológico de la Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares, Madrid, Spain, karina.boltes@uah.es

⁷Laboratorio de Ecología Microbiana, Departamento de Microbiología y Virología, Universidad de La Habana, La Habana, Cuba, marcia@fbio.uh.cu

Corresponding author: Marcia María Rojas-Badía, marcia@fbio.uh.cu

Abstract

The objective of the present study was to analyze the influence of different physicochemical and microbiological indicators on bacterial assemblages in a freshwater ecosystem located in a Biosphere Reserve. The bacterioplankton communities composition was determined by denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) of 16S rDNA during three sampling campaigns in three sampling stations of San Juan River. Multivariate statistical analyses of gel patterns, in relation to chemical, biological and physical parameters were performed. The analyses showed a seasonal variation of bacterial community at the less polluted stations. The correspondence canonical analysis showed that total dissolved solids (TDS), *E. coli* concentration and dissolved oxygen were significantly influencing the DGGE profiles at San Juan River, indicating that at least two of the three sampling stations analyzed possessed good water quality. With the combination of environmental variables and the DGGE molecular data it could be appreciated the influence of chemical and microbial contamination on the bacterial community of San Juan River. At the less polluted stations low concentrations of TDS and bacterial indicators of fecal contamination were related with bacterial diversity. The present investigation constitutes the first culture-independent analysis of freshwater bacterial communities in a Biosphere Reserve of the Caribbean islands.

Keywords: Denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE), freshwater ecosystem, tropical country, multivariate analysis, Biosphere Reserve.

Resumen

El objetivo del presente estudio fue analizar la influencia de diferentes indicadores fisicoquímicos y microbiológicos de estructuras de la comunidad bacteriana en un ecosistema de agua dulce ubicado en la Reserva de la Biosfera Sierra del Rosario. La composición de las comunidades de bacterioplancton se determinó por electroforesis en gradiente desnaturizante (DGGE) del 16S rDNA durante tres campañas en tres estaciones de muestreo en el río San Juan. Se realizaron análisis estadísticos multivariados de los patrones de la electroforesis en relación con parámetros químicos, biológicos y físicos. Los análisis mostraron la variación estacional de la comunidad bacteriana en las estaciones de muestreo menos contaminadas. Además, los sólidos disueltos totales (TDS), la concentración de *E. coli* y el oxígeno disuelto influyeron significativamente en los perfiles de DGGE en el río San Juan, lo que indica que al menos dos de las tres estaciones de muestreo analizadas tuvieron una buena calidad del agua. Con la combinación de variables ambientales y la DGGE es posible analizar la influencia de la contaminación química y microbiana en la comunidad bacteriana del río San Juan. En los sitios menos contaminados, las bajas concentraciones de TDS y los indicadores bacterianos de contaminación se relacionaron con la diversidad bacteriana. La presente investigación constituye el primer análisis independiente de cultivo de las comunidades bacterianas de ecosistemas dulceacuícolas en una reserva de la biosfera en las islas del Caribe.

Palabras clave: electroforesis en gel de gradiente desnaturizante (DGGE), ecosistema de agua dulce, país tropical, análisis multivariado, reserva de la biosfera.

Received: 17/07/2019

Accepted: 10/08/2020

Introduction

Bacterial communities are highly sensitive to environmental changes as well as to persistent changes in ecosystems due to pollution from human activity or global climate change (Lear, Anderson, Smith, Boxen, & Lewis, 2008; Washington, Lear, Neale, & Lewis, 2013). Recent research on bacterial communities suggests that they may offer an additional tool for assessing the ecological quality of watercourses (Lear *et al.*, 2012; Washington *et al.*, 2013; Newton & McLellan, 2015; Wang, Chen, Yuan, Li, & Li, 2016). This is due to the advantages offered by bacterial communities as indicators, as they may experience changes in their composition in response to environmental disturbances, the effects of these changes being detected before they are transmitted to higher levels of trophic chains in aquatic ecosystems (Lewis *et al.*, 2010). In addition, they can be sampled in sites where other bioindicators such as benthic invertebrates and fish are not present (Lear *et al.*, 2012).

Culture-independent methods contribute to a reduction of bias in the analysis of the richness of bacterial communities compared to culture-dependent methods, due to the selective pressure imposed by the latter to grow in a solid culture medium, favoring the growth of those populations within the bacterial community capable of forming colonies. It is for this reason that culture-dependent methods underestimate species richness in a sample, which is best estimated through culture-independent methods that can detect viable but non-culturable bacteria (Burtscher, Zibuschka, Mach, Lindner, & Farnleitner, 2009; Vaz-Moreira, Egas, Nunes, & Manaia, 2011).

Molecular fingerprinting methods such as Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE), the Terminal Restriction Fragment Length Polymorphism (T-RFLP) and the Automated Ribosomal Intergenic Spacer Analysis (ARISA), allow the establishment of community profiles and phylogenetic affiliations of the detected species in case the fragments of DNA can be sequenced. Particularly the DGGE, allows obtaining taxonomic information, because the bands obtained can be split, reamplified and sequenced. Thus, this technique combines the advantages of cloning, sequencing and T-RFLP and can be used for the analysis of bacterial communities of different ecosystems (Duarte, Cassio, & Pascoal, 2012; Liu, Huang, Sun, Xu, & Xu, 2012).

The hydromineral sector "Las Terrazas" is located in the municipality of La Palma, Artemisa province, on the banks of the San Juan River, within the development area of Las Terrazas Resort, in the northeastern part of the Sierra del Rosario Biosphere Reserve, Cuba. The waters of the sector are representative of the saturation zone of the

carbonated massifs and emerge in the contact with parallel and transverse faults to the Falla Pinar (Peña, Fagundo, Delgado, & Orbera, 2001). Taking into account global mineralization, waters are considered mineral-medicinal and according to their use, they classify as waters of balneological and therapeutic use (Peña *et al.*, 2001). Although the evaluation of the chemical and microbiological quality of the San Juan River (Arpajón, Larrea, Rojas, Heydrich, & Lugo, 2012; Larrea, Rojas, Lugo, & Heydrich, 2013; Romeu, Quintero, Larrea, Rojas, & Heydrich, 2015) has been carried out before, culture-independent methods have never been implemented to evaluate the bacterial community of this ecosystem. This type of research could be beneficial to know from the synergistic point of view the influence of different physicochemical variables on the structure of bacterial communities, which can contribute to the improvement of the management of this freshwater ecosystem, which has a great importance for tourism and landscape viewpoint. This study aims to analyze the influence of different physicochemical and microbiological indicators on bacterial assemblages in a freshwater ecosystem located in a Biosphere Reserve.

Materials and methods

Sampling and environmental data

To analyze the bacterioplankton community structure at San Juan River, sampling was done on three times (November 2011; February 2012 and April 2012) at three sampling stations: Presa El Palmar (S-1) (22°50'42.35" N and 82°56'23.33" W), Presa San Juan (S-2) (22°50'46.01" N and 82°56'27.09" W) and Baños del San Juan (S-3) (22°49'24.02" N and 82°55'35.08" W).

For sample collection, sterile plastic sampling bottles (1 l) were used (APHA, 2012). All samples were collected by triplicates. Water samples were taken about one meter from the shore and 15 cm deep. Field parameters consisting in electrical conductivity, pH, temperature, total dissolved solid (TDS) and dissolved oxygen (DO) were measured at each sample location with the use of a multimeter (Mettler Toledo). All water samples were transported on ice to the laboratory and analyzed within 12 h.

Subsamples of water used for nutrients analysis ($\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$, and $\text{NO}_3^-\text{-N}$) and chemical oxygen demand (COD) were filtered with oven-dried GF/F filters (Whatman International Ltd., Maidstone, United Kingdom) according to the standard French protocols AFNOR (2009). The determination of inorganic nutrients and COD was carried out using colorimetric methods. Specifically, COD was determined by the dichromate reactor digestion method, for which the COD cuvette test (Spectroquant 1 152 0001, range 0-1500 mg.l^{-1} COD) was used. For the determination of ammonia, the Nessler method was used, and for phosphate, the blue ascorbic acid method was used. All these methods

are described in American Public Health Association (APHA) (APHA, 2012). Precipitations data were obtained from the Ecological station in Artemisa province, Cuba.

Determination of thermotolerant coliforms, *Escherichia coli* and enterococci

Thermotolerant coliforms (TtC) were quantified by membrane filtration (0.45 μm -pore-size, 47-mm-diameter sterile cellulose nitrate filters, Sartorius) on Lactose agar with Tergitol (0.095 ‰ wt/vol final concentration) and triphenyl 2, 3, 5-tetrazolium chloride (TTC) (0.024 ‰ wt/vol final concentration) (AFNOR, 2009), *Escherichia coli* (EC) and enterococci (Ent) were quantified by the same method on Coliform Chromocult agar and Enterococci Chromocult agar respectively according to Ouattara, Garcia-Armisen, Anzil, Brion and Servais (2014). The bacteria were cultivated 24 h at 37 °C for EC and Ent and 24 h at 44 °C for TtC. Orange colonies producing a yellow halo under the membrane after incubation were considered thermotolerant coliforms colonies, dark-blue colonies were considered *E. coli* colonies and red colonies were considered enterococci. Counts were expressed as colony-forming units (CFU) per 100 ml of sample.

Analysis of bacterial communities of San Juan River

DNA extraction and amplification of 16S rDNA fragments

Microbial biomass was collected from the water column and concentrated by filtration. Aliquots of each sample (1 l) were filtered in triplicate through cellulose nitrate filters of 5 μm and consequently through cellulose nitrate filters of 0.22 μm . From 0.22 μm filters, DNA extraction was performed by SDS-phenol-chloroform method (Oh *et al.*, 2011). All DNA samples were purified by DNeasy Blood and Tissue Kit (Qiagen).

In order to increase the sensitivity and to facilitate DGGE analysis, nested PCR technique was performed. During the first amplification the PCR tube containing 25 μl of the reaction mixture consisting of a concentration of 1 X of OneTaq Quick-Load 2 X Master Mix mixed with standard buffer (BioLabs, New England), a final concentration of 0.2 μM of the universal primers 27F (5'-AGAGTTTGATCMTGGCTCAG-3') and 1492R (5'-TACCTTGTTACGACTT-3') for amplifying 16S rDNA gene (Zhou *et al.*, 2009), 1 μl template DNA (~ 70 ng) and sterile MilliQ water. After an initial denaturation step of 5 min at 94 $^{\circ}\text{C}$, samples were

amplified for 30 cycles of 30 s at 94 °C, 30 s at 55 °C and 90 s at 72 °C and one final extension step of 5 min at 72 °C.

From the products of the first amplification reaction, two independent amplification reactions were performed, one with primers 341FGC (5'-GCCCCCGCGCGCGGCGGGCGGGGCGGGGGCACGGGGGGCCTACGGGAGG-3') and 534R (5'-ATTACCGCGGCTGCTGG-3') which amplify the V3 variable region of 16S rDNA of *Bacteria* domain (Muyzer, De-Waal, & Uitterlinden, 1993) and the other with the primers 517FGC (5'-GTGCCAGCAGCCGCGG-3') (Gich, Schubert, Bruns, Hoffelner, & Overmann, 2005) and 1061R (5'-CACGACACGAGCTGACGAC-3') (Degnan & Ochman, 2012) which amplify the V4-V6 variable regions of 16S rDNA of *Bacteria* domain. Both reactions were performed in a final volume of 50 µl of the reaction mixture containing a concentration of 1 X Quick-OneTaq of Load Master Mix with 2 X standard buffer (BioLabs, New England), 0.2 µM of the primers, 1 µl of the amplified product and sterile MilliQ water. After an initial denaturation step of 5 min at 95 °C, samples were amplified for 30 cycles of 1 min at 95 °C, 1 min at 53 °C and 2 min at 72 °C and a final extension step of 7 min at 72 °C. All PCR reactions were performed in a Thermal Cycler (ThermalCycler C 1000 TM BIO-RAD).

DGGE

DGGE was performed using the system Ingeny phor U (Rafer, Spain). The PCR products obtained from the reaction with primers 341FGC and 534R were loaded onto a 10% polyacrylamide gel (w/v) in TAE 1X buffer (20 mM Tris, 10 mM acetate, 0.5 mM EDTA pH 8), while the products obtained from the reaction with primers 517FGC and 1061R were loaded onto a 7 % polyacrylamide gel. Polyacrylamide gels were made with a denaturing gradient of 30-60 % (where 100 % denaturant containing 7 M urea and 40 % formamide). All electrophoresis were performed at a voltage of 200 V for 4 h and 30 min at 60 °C. Gels were stained with SYBR Gold (1:10 000 dilution) for 30 min. Stained gels were photographed on a UV transilluminator cabinet with a video camera (Alpha Innotech Multimage Light Cabinet Positions Filter).

Statistical analyses

Based on the presence (1) or absence (0) of individual bands in each lane, a binary matrix was constructed using the program PyElph 1.4 (Pavel & Vasile, 2012), and a comparative analysis of DGGE profiles was carried out with PRIMER 6 software (PRIMER-E, Ltd., United Kingdom) (Clarke & Gorley, 2006). Cluster analysis using Sorensen similarity

coefficient and average linkage technique by the method of unweighted pair group method with arithmetic mean (UPGMA) was performed.

To investigate the relationships between bacterioplankton community and environmental variables in San Juan River, a direct-gradient approach was used, i.e. a canonical correspondence analysis (CCA) using the software package CANOCO, version 4.5 for Windows (Ter-Braak & Šmilauer, 2002). This method was chosen after initial analysis by detrended correspondence analysis (DCA), which revealed that the data exhibited a unimodal response to the environmental variables. Data were imported using the WCanoImp program within the CANOCO package. Then was used the CANOCO program to perform CCA with species scaling on intersample distances so that samples and environmental variables formed a biplot. Explanatory variables were added until further addition of variables failed to contribute significantly ($p < 0.05$) to a substantial improvement to the model's explanatory power. To statistically evaluate the significance of the first canonical axis and of all canonical axes together, a Monte Carlo permutation test was used with 999 unrestricted permutations under the reduced model.

Finally, to represent biplots, the program CANODRAW was used within the CANOCO package. Spearman's rank pairwise correlations between the different sets of tested environmental variables mentioned above were performed before CCA in order to remove co-varying variables.

Calculation of Water Quality Index (WQI)

The Water Quality Index (WQI) was calculated according to Yisa and Jimoh (2010). First the quality rating scale for each parameter q_i was calculated by using this expression:

$$q_i = (C_i/S_i) \times 100$$

where (C_i) is the concentration of each parameter in each water sample and (S_i) is the standard permissible value for each indicator given by WHO (2003). Then the relative weight (W_i) was calculated by a value inversely proportional to the recommended standard (S_i) of the corresponding parameter:

$$W_i = 1/S_i$$

Finally, the overall WQI is calculated:

$$\text{Overall WQI} = \sum q_i W_i / \sum W_i$$

According to Ramakrishnaiah, Sadashivaiah and Ranganna (2009) there are five categories for water quality: excellent water quality (<

50), good water quality (50-100), poor water quality (100-200), very poor water quality (200-300) and unsuitable (> 300).

Results

Physicochemical and microbiological water quality

Physicochemical and microbiological water quality of San Juan River in the period 2011-2012 is listed in Table 1. Based on their electrical conductivity, phosphate and nitrate concentrations, San Juan River sample stations can be considered mesotrophic according to the classification of Sigeo (2005). All sampling stations had good microbiological water quality according to the Cuban guidelines (Norma Cubana 22, 1999). However, Baños del San Juan station (S-3) had high values of nitrate and phosphate concentrations compared with the other two stations. According to the WQI, the water of the stations S-1 and S-2 can be classified as excellent water quality (Table 2). Nevertheless, the water from station S-3 it is classified as unsuitable. Temperature negative correlated with TDS ($r = -0.71$, $p < 0.05$) and ammonium ($r =$

-0.85, $p < 0.01$). pH positive correlated with nitrate ($r = 0.72$, $p < 0.05$) and negative correlated with COD ($r = -0.84$, $p < 0.01$). Electrical conductivity showed a positive correlation with TDS ($r = 0.97$, $p < 0.01$) and negative correlated with precipitations ($r = -0.77$, $p < 0.05$). Dissolved oxygen negative correlated with precipitations ($r = -0.82$, $p < 0.01$) and nitrite concentration positive correlated with phosphates concentration ($r = 0.81$, $p < 0.01$).

Table 1. Environmental data recorded from San Juan River sampling stations.

Environmental data	S-1			S-2			S-3		
	November 2011	February 2012	April 2012	November 2011	February 2012	April 2012	November 2011	February 2012	April 2012
Temperature (°C)	25.2	24.9	28.4	24.9	24.6	27.9	25.0	22.6	25.0
pH	8.39	8.38	8.63	8.60	8.38	8.81	8.90	8.27	8.63
Conductivity ($\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$)	450	360	300	450	360	350	480	430	406
TDS ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	310	240	200	300	240	230	320	310	301
DO ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	11.32	6.97	7.15	9.60	4.37	6.96	9.36	6.82	6.47
COD ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	80.0	115.0	90.0	53.3	148.3	60.0	45.0	125.0	61.7
NO ₃ -N ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	2.73	5.84	9.45	15.65	6.87	10.16	14.60	2.20	28.07
NO ₂ -N	0.02	0.02	0.03	0.04	0.03	0.02	0.06	0.04	0.04

(mg.l ⁻¹)									
NH ₄ -N	0.34	0.31	0.003	0.25	0.55	0.003	0.48	0.61	0.09
(mg.l ⁻¹)									
PO ₄ -P	0.02	0.03	0.03	0.05	0.02	0.02	1.27	0.13	0.13
(mg.l ⁻¹)									
ThC.100 ml ⁻¹	4.0 x 10 ¹	2.6 x 10 ¹	9.3 x 10 ¹	1.3 x 10 ¹	3.3 x 10 ²	5.0 x 10 ¹	1.1 x 10 ²	6.0 x 10 ¹	5.0 x 10 ²
EC.100 ml ⁻¹	0	4.3 x 10 ¹	6.7 x 10 ⁰	0	0	1.0 x 10 ¹	1.1 x 10 ²	3.3 x 10 ¹	6.3 x 10 ¹
Ent.100 ml ⁻¹	3.3 x 10 ¹	6.7 x 10 ⁰	4.5 x 10 ³	5.9 x 10 ²	7.7 x 10 ¹	3.0 x 10 ¹	2.8 x 10 ²	1.1 x 10 ²	4.1 x 10 ²
Precipita- tions [§] (mm)	0.0	86.2	124.9	0.0	86.2	124.9	0.0	86.2	124.9

[§] The data were obtained from the Ecological Station Sierra del Rosario, Artemisa. It was taking into account the precipitations of 10 days before the sampling date.

ThC: Thermotolerant coliforms; EC: *Escherichia coli*; Ent: Enterococci; TDS: Total Dissolved Solids; COD: Chemical Oxygen Demand; DO: Dissolved Oxygen; S-1: Presa El Palmar station; S-2: Presa San Juan station; S-3: Baños del San Juan station.

Table 2. Computed WQI values for San Juan River.

Environ- mental data	Stan- dard value (S _i)	Wi	qi			qiWi			Overall WQI		
			S-1	S-2	S-3	S-1	S-2	S-3	S-1	S-2	S-3

pH	6.50-8.50	0.13	113.33	114.67	114.67	14.73	14.91	14.91	34.57	44.12	502.37
Conductivity ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	20.00-1500.00	0.00	49.30	52.60	58.30	0.00	0.00	0.00			
TDS ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	500.00	0.00	51.00	53.00	62.10	0.00	0.00	0.00			
DO ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	4.00	0.25	228.60	174.60	197.90	57.15	43.65	49.48			
COD ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	10.00	0.10	975.00	1008.00	850.00	97.50	100.80	85.00			
$\text{NO}_3\text{-N}$ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	10.00	0.10	60.90	112.60	151.35	6.09	11.26	15.14			
$\text{NO}_2\text{-N}$ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.50	2.00	5.00	6.00	10.00	10.00	12.00	20.00			
$\text{NH}_4\text{-N}$ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.50	2.00	34.30	55.30	70.00	68.60	110.60	140.00			
$\text{PO}_4\text{-P}$ ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.10	10.00	25.00	35.00	700.00	250.00	350.00	7000.00			

TDS: Total Dissolved Solids; COD: Chemical Oxygen Demand; DO: Dissolved Oxygen;
S-1: Presa El Palmar station; S-2: Presa San Juan station; S-3: Baños del San Juan station.

Analysis of bacterial communities from San Juan River by DGGE

The Figure 1a shows the pattern of bands obtained by the DGGE from the San Juan River samples. The number of bands per sample varied between 15 (S-3 November 2011) and 26 (S-2 April 2012), in addition it is possible to observe differences in the bands profiles of each sampling station in each of the analyzed months; thus as differences in the intensity of the bands.

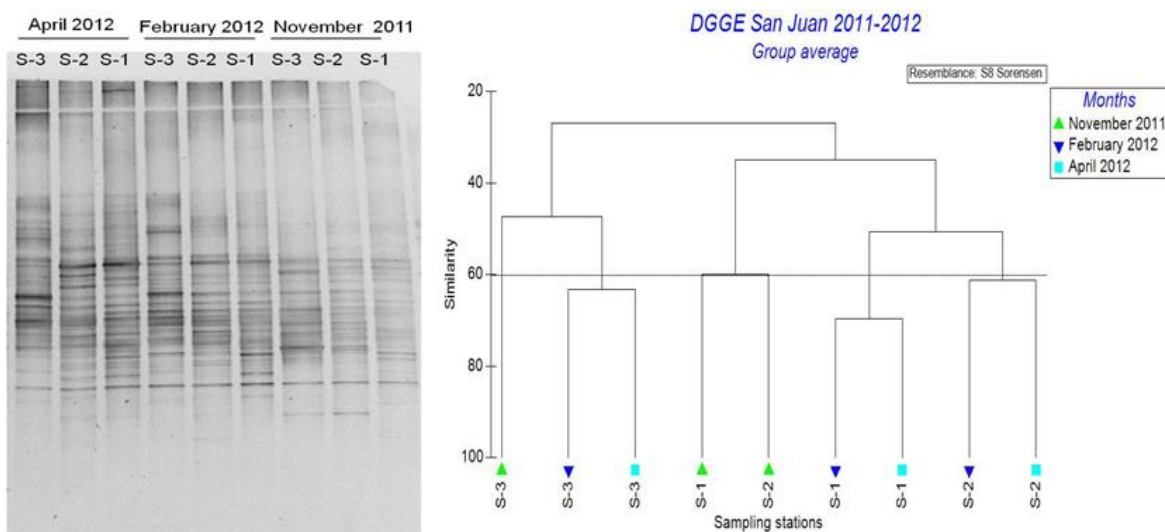


Figure 1. DGGE analysis of 16S rDNA fragments amplified by PCR with primers 341FGC and 534R. (A) Image of the gel obtained from samples of San Juan River collected in the period November 2011-April 2012. Denaturant gradient used: 30-60 %. (B) Cluster analysis by UPGMA

method based on band patterns of samples from San Juan River. The similarity was expressed as percentage of Sorensen index. San Juan River sampling stations: S-3: Baños del San Juan; S-2: Presa San Juan; S-1: Presa El Palmar.

Taking into account the bands profiles obtained by DGGE, a clustering analysis was performed (Figure 1b), where the formation of three groups with 60 % similarity was observed. The first group consisting of samples of S-3 station collected in February and April 2012, the second group includes samples from the S-1 sampling station collected in the months of February and April 2012, and the third one groups the samples of the S-2 station collected in February and April 2012. The samples of the month of November of each one of the stations analyzed were separated from each other. The permutation analysis of variance (PERMANOVA) indicated significant differences between the bacterial communities of the different sampling stations ($p = 0.001$), as well as between the different sampled months ($p = 0.001$). This result can be seen in the cluster analysis where each group formed is represented by a particular station, in addition there is a separation between the samples collected in the months February and April 2012 and the samples obtained in November 2011.

Analysis of the relationship between the bacterial community assemblage and the physicochemical and fecal contamination indicators

Total dissolved solids ($p = 0.015$) and *E. coli* concentration ($p = 0.045$) were the main factors that influenced the variability of the bacterial community assemblage in San Juan River (Figure 2, Table 3). Monte Carlo test for all canonical axes ($p = 0.002$) was significant, indicating that the selected variables can explain the variability of the bacterial community structure in San Juan River stations. Total dissolved solids, *E. coli* concentration and dissolved oxygen, explained 21.2 %, 19.4 %, and 17.3 %, respectively, of the bacterioplankton variability in San Juan River. According to the canonical correspondence analysis, the cumulative percentage of variance explained by the species-environmental variables indicated that the first and second canonical axes describe 76.8 % of the variance. Correlations species-environment from each axis, were 0.93 and 0.98 for the first and second axis respectively. Dissolved oxygen and TDS were the two main components of the first axis, and *E. coli* concentration was the main component of the second axis. Based on the pattern in the biplot, we divided the samples into three clusters: Cluster 1, most of the samples from stations S-1 and S-2 (not including November 2011) were characterized by the lowest values of TDS and *E. coli* concentration; Cluster 2, samples from station S-3 (from November 2011 to April 2012) were

characterized by the highest values of TDS and *E. coli* concentration and Cluster 3, included samples from stations S-1 and S-2 (November 2011) characterized by the highest values of dissolved oxygen.

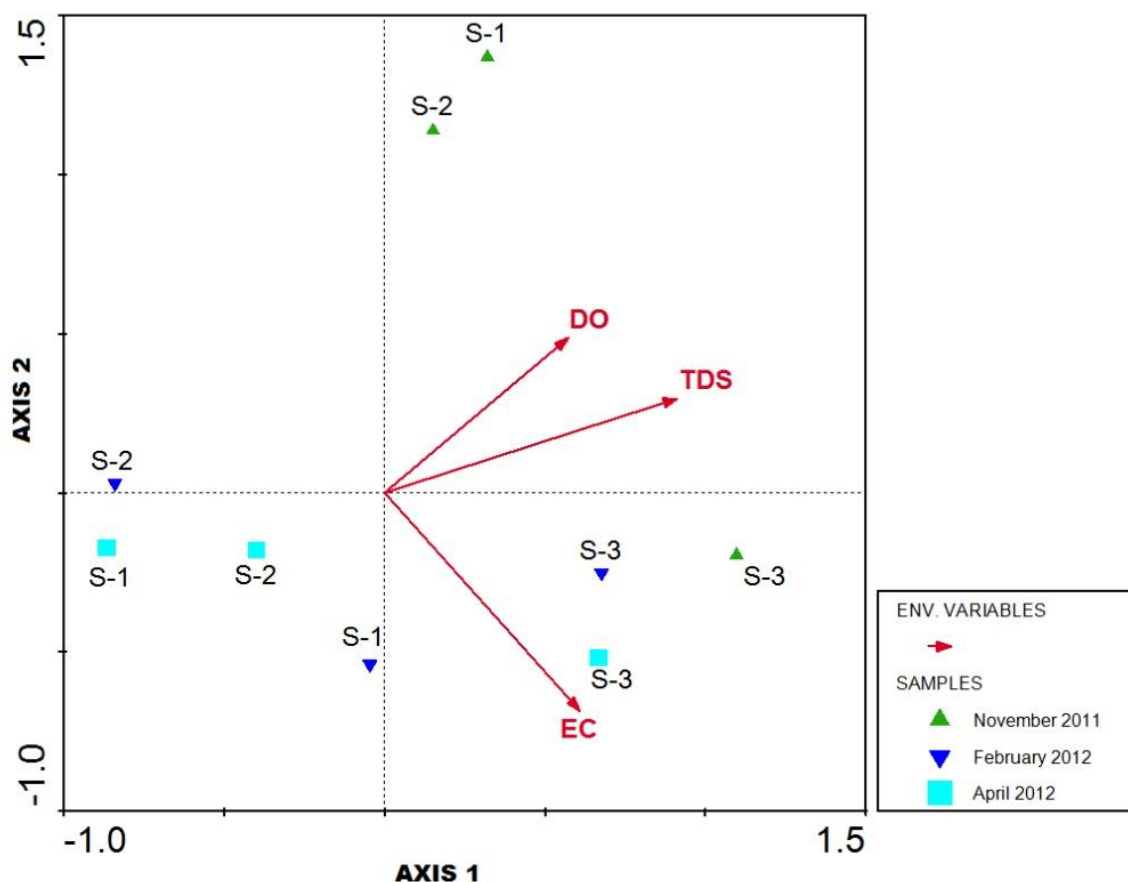


Figure 2. Biplot of canonical correspondence analysis (CCA) of the bacterial community assemblage from San Juan River in the period November 2011-April 2012 using physicochemical and microbiological indicators. The red arrows indicate the direction in which the value of each indicator of water quality increases. The length of the arrows indicates the degree of correlation with the axis shown. The position of

the sampling stations on the arrows is interpreted by the projection of the symbols on the arrows, and indicates the degree of influence of the water quality indicator represented by the red arrow on the bacterial community assemblage of the sampling station. DO: Dissolved Oxygen; TDS: Total Dissolved Solids; EC: *Escherichia coli*; S-1: Presa El Palmar station; S-2: Presa San Juan station; S-3: Baños del San Juan station.

Table 3. Summary of results from canonical correspondence analyses (CCA) of the bacterioplankton community structure data when constrained by water quality indicators in San Juan River.

	Axis 1	Axis 2	Axis 3	Total Variance
Eigenvalues	0.44	0.35	0.24	1.92
Species-environment correlations	0.93	0.98	0.99	
Cumulative percentage variance:				
of species data	22.70	41.00	53.30	
of species-environment relation	42.60	76.80	100.00	
Sum of all eigenvalues				1.92
Sum of all canonical eigenvalues				1.02

Correlations with the axes				
Dissolved oxygen (DO)	0.56	0.53	-0.63	
Total dissolved solids (TDS)	0.89	0.32	0.31	
<i>Escherichia coli</i> concentration	0.60	-0.75	-0.29	

Bold type indicates the strong factors correlated with the first two CCA ordination axes ($r > 0.70$ or $r < -0.70$).

Discussion

Physicochemical and microbiological quality of San Juan River

In the context of assessing the impact of pollutants on the diversity of microbial communities in freshwater ecosystems, the difference between the relative effects of selective pressure due to contamination, and those that result from natural environmental factors and processes is very important. Natural variations can be found in the structure and function of non-impacted communities when different ecosystems, or

different sampling stations within the same ecosystem, are compared as refer Dorigo, Lefranc, Leboulanger, Montuelle and Humbert (2009). That is for polluted and non-polluted stations in San Juan River are evaluated to analyze the influence of environmental parameters on bacterial community structure in the present study.

San Juan River is located in a rural area and particularly in the Biosphere Reserve Sierra del Rosario where an active Sustainable Development Program contributes to the environment protection (Larrea *et al.*, 2013). Waters in this environment are very clean with abundant fishes, some macrophytes and good odor. Although most of the physicochemical and microbial indicators do not exceed the Cuban guidelines for bathing sites in coastal and inland water bodies (Norma Cubana 22, 1999); S-3 station presented the highest values of the microbial and chemical variables, compared with the other stations. This fact could be possible because of the anthropogenic contribution generated by a main affluence of public to these natural swimming pools and the effect from the runoff from an oxidation lagoon, which is reflected in the ammonium and fecal indicators concentrations. Considering the WQI in the period evaluated the sampling stations S-1 and S-2 presented excellent water quality compared to the S-3 station, which is in correspondence with studies previously done by Larrea *et al.* (2013). In order to simplify, inform and interpret the complex information obtained from a water body, different authors have calculated water quality indexes (Yisa & Jimoh, 2010; Rubio-Arias, Contreras-Caraveo, Quintana, Saucedo-Teran, & Pinales-Munguia, 2012;

Rubio-Arias *et al.*, 2016). Thus, with a single number it can be interpreted the level of pollution that a water body presents.

Based on the correlation coefficients obtained in the present study, the temperature was negatively related to total dissolved solids and ammonium concentrations, which could be because the increase in temperature can raise the metabolic rate of microorganisms, leading to degradation of organic matter, which is used as a source of carbon and energy (Dinsmore, Billett, & Dyson, 2013). This causes the reduction of organic matter in the water column and therefore of total dissolved solids. On the other hand, temperature increase can favor the activity of the nitrifying bacteria, which can use the ammonium in the nitrification process, which consists of two steps, (1) the oxidation of ammonium to nitrite by archaea and ammonium oxidizing bacteria and (2) nitrite oxidation to nitrate carried out by nitrite oxidizing bacteria (Chen, Cao, Song, & Zhou, 2010). In this way, with temperature increase, would decrease the ammonium concentrations in the waters in the conditions of the San Juan River in the analyzed period.

In the case of electrical conductivity and TDS, both are an indirect measure of the salinity of a solution (Niekerk, Silberbauer, & Maluleke, 2014), which explains the positive correlation observed between both indicators in the river. Electrical conductivity is often used as a substitute for total dissolved solids and is a measure of the ability of a solution to conduct electric current between two points (Dunlop, McGregor, & Horrigan, 2005; Niekerk *et al.*, 2014). In contrast, TDS provide a general indication of the level of dissolved solids less than two micrometers present in a fluvial stream, which includes all dissociated

electrolytes that increase the concentration of salts and other compounds such as dissolved organic matter (Tanor, Ts'enoli, & George, 2014). In addition, a negative correlation between electrical conductivity and precipitation was observed, which may be due to the fact that the electrical conductivity tends to change as a function of the ecosystem recharge: during rainy periods it tends to decrease its value due to the salts dilution; while during the dry periods the opposite occurs (Rashed & Younis, 2012).

COD was negatively related to the pH, which may be because the greater the amount of organic matter in the ecosystem, the greater amount of dissolved oxygen needed to decompose it, a process that contributes to the release of carbon dioxide, which decreases the pH of the water. Varol, Gökot, Bekleyen and Şen (2012) argue that the decomposition of organic matter leads to acidification and therefore to a decrease in pH.

In the San Juan River, a negative correlation was observed between dissolved oxygen concentrations and precipitation. Similar results were obtained by Jung *et al.* (2014) on the Han river in South Korea, who observed that precipitation was negatively related to oxygen and positively to the concentration of suspended solids. Rainfall can contribute to increased turbidity in aquatic systems because they cause outcrops of sediment from the river bottom and drag the adjacent soils; this decreases the penetration of sunlight, which affects the phytoplanktonic activity and therefore the process of photosynthesis with the consequent decrease of dissolved oxygen. Therefore an increase in the turbidity of the water may cause a decrease in the

process of photosynthesis and therefore a decrease in pH and dissolved oxygen concentrations.

On the other hand, there was a positive correlation between nitrite and phosphate concentrations, which were higher in S-3 station compared to S-1 and S-2 stations. A cause that could contribute to these concentrations of nutrients, are the runoff from the aerobic oxidation lagoon that is located between stations S-2 and S-3, which presents ruptures and receives volumes of domestic wastewater that are superior to its retention capacity, as observed during the sampling. In this same period a positive correlation was observed between the high concentrations of nitrates and pH, results similar to those obtained by Zhang, Wang and Wu (2014) at Lake Erhai in China. These authors suggest that at pH 8 the growth and metabolism of nitrifying bacteria is favored. Furthermore, under aerobic conditions, the release of ammonia from the sediments decreases and this is converted into nitrate by nitrification. This phenomenon contributes to the reduction of ammonium and the increase of nitrates in the waters.

Relationship between the bacterial community assemblage and the physicochemical and fecal contamination indicators in San Juan River

The combination of DGGE with multivariate methods allowed to appreciate the spatio-temporal variability in the assemblage of bacterial communities during the study period, which corresponds to results obtained by different authors in different freshwater ecosystems using this molecular technique (Berdjeb, Ghiglione, & Jacquet, 2011a; Figueiredo *et al.*, 2012; Ibekwe, Leddy, Bold, & Graves, 2012; Tang *et al.*, 2014).

Based on the structure of bacterial communities, it was observed that the month of November 2011 is separated from the months of February and April 2012 (Figure 1b). In addition, the less contaminated stations (S-1 and S-2) are separated from the station with the highest contamination (S-3), which supports the idea that bacterial communities can be used as indicators of ecological status of aquatic ecosystems (Lear *et al.*, 2012; Washington *et al.*, 2013). It is argued that bacterial communities are highly sensitive to environmental changes as well as to persistent changes in ecosystems due to pollution from human activity or global climate change (Lear *et al.*, 2008). The temporal and spatial changes detected may be related to abiotic factors such as: temperature, dissolved oxygen, pH, electrical conductivity, water transparency, organic matter concentration, nutrients, among others, and biotics such as: chlorophyll *a* content, interactions with phytoplankton and zooplankton, predation, parasitism and competition, which regulate community changes in aquatic ecosystems (Lindström, Kamst-Van-Agterveld, & Zwart, 2005; Berdjeb *et al.*, 2011a; Berdjeb, Pollet, Domaizon, & Jacquet, 2011b; Llíros *et al.*, 2014).

The factors that most influenced the assemblage of the bacterial communities of the San Juan River in the period November 2011-April 2012 were the TDS and the concentrations of *E. coli*, the latter used as an indicator of fecal contamination. Both variables presented high values at station S-3 compared to stations S-1 and S-2, which influences changes in bacterioplankton. The presence of high concentrations of TDS, denote the contribution of soils through the natural processes of trawling and drainage; but also, the resuspension of the sediment, which occur more frequently during rainy periods (Crim, Schoonover, & Lockaby, 2012), as happened during the months of February and April 2012, where 86.0 mm and 124.9 mm of precipitation were reported respectively. The input of the soil can contribute not only to the entry of bacteria into the river waters, but also to the entry of organic and inorganic compounds, all of which promotes changes in the structure of bacterial communities, as was observed in the Brazos River, Texas, USA (Becker, Rodibaugh, Hahn, & Nowlin, 2016). Moreover, resuspension of the sediment in the water column, also contributes to the changes in the structure of bacterial communities, passing sediment microorganisms and nutrients in the water column. High concentrations of TDS can contribute to the decrease of light in the water column and therefore, to the decrease of photosynthesis. This causes a decrease in the production of dissolved oxygen, which contributes to changes in the structure of the bacterial community (Breton-Deval, Sanchez-Flores, Juárez, & Vera-Estrella, 2019). On the other hand, high concentrations of TDS can cause an increase in salinity, which brings with it changes in biotic communities, a decrease in diversity and the exclusion of species less tolerant to these conditions (Weber-Scannell & Duffy, 2007). In

rural landscapes, such as the Sierra del Rosario where the San Juan River is located, the sources of fecal contamination include: cattle, agricultural runoff and leakage from oxidation ponds, the latter used in wastewater treatment (Crim *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2016). Goto and Yan (2011) argue that the soil is an important reservoir of fecal contamination indicator bacteria, and that the exchange between soil and water during abundant precipitation constitutes a means of transporting fecal bacteria. These bacteria can reach the soil from the depositions of wildlife (eg: birds, deer, wild pigs, etc.) as well as domestic animals. The sources of contamination mentioned above have an impact on the quality of the waters of the S-3 station and therefore on the changes that occur in the bacterial communities of that sampling station.

This research is of great importance because, for the first time in Cuba, an analysis of the structure of the bacterial community of the waters of a Biosphere Reserve, such as the Sierra del Rosario, is carried out, and is related to the quality of the water, which contributes to the conservation of this resource and its environment. As part of the environmental efforts required for the preservation of water as a natural resource, it is necessary to have quantitative data related to water pollution (CITMA, 2009), so the present study constitutes a contribution for the improvement of the management of aquatic ecosystems. The use of bacterial communities as indicators of water quality is very important because it allows the detection of any disturbance in the ecosystem at an early stage before it is transmitted to higher levels of the trophic chain in aquatic ecosystems (Lewis *et al.*, 2010).

Conclusions

With the combination of environmental variables and the DGGE molecular data it could be appreciated the influence of chemical and microbial contamination on the bacterial community of San Juan River. At the less polluted stations low concentrations of TDS and bacterial indicators of fecal contamination were related with bacterial diversity. These results contribute to the diagnosis of the aquatic ecosystems analyzed and constitute the first step for management's plans on the river. The analysis herein has provided useful information on the role of certain environmental variables that shape community structure in rivers. Further studies including a deep identification of the taxa that compose bacterial community in the freshwater ecosystem analyzed should be interest.

Acknowledgments

This work was supported by the CITMA-PNCB project. The authors want to thanks Dr. Maickel Armenteros and Dr. Jose L. Ponce de León for their assistance with the statistics. Also, the authors want to thanks

Fidel Hernández and Jorge Luis Zamora, for the help with the access to the Biosphere Reserve Sierra del Rosario, Artemisa, Cuba.

References

- AFNOR, Association Française de Normalisation. (2009). Qualité de l'eau. Analyses biochimiques et biologiques - Analyses microbiologiques. In: *Norme NF EN ISO 16061*. Paris, France: Association Française de Normalisation.
- APHA, American Public Health Association. (2012). *Standard methods for the analysis of water and wastewater* (22nd ed.). USA: American Public Health Association, AWWA, and Water Environment Federation. Washington D.C., USA
- Arpajón, Y., Larrea, J., Rojas, N., Heydrich, M., & Lugo, D. (2012). *Efectividad de los programas de preservación de ecosistemas dulceacuícolas de la Sierra del Rosario, Pinar del Río*. Convención Internacional de Salud Pública, Cuba Salud, La Habana, Cuba.
- Becker, J. C., Rodibaugh, K. J., Hahn, D., & Nowlin, W. H. (2016). Bacterial community composition and carbon metabolism in a subtropical riverscape. *Hydrobiologia*. DOI: 10.1007/s10750-016-3058-2
- Berdjeb, L., Ghiglione, J. F., & Jacquet, S. (2011a). Bottom-up *versus* top-down control of hypo- and epilimnion free-living bacterial community structures in two neighboring freshwater lakes. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(11), 3591-3599.

- Berdjeb, L., Pollet, T., Domaizon, I., & Jacquet, S. (2011b). Effect of grazers and viruses on bacterial community structure and production in two contrasting trophic lakes. *BMC Microbiology*, 11, 88.
- Breton-Deval, L., Sanchez-Flores, A., Juárez, K., & Vera-Estrella, R. (2019). Integrative study of microbial community dynamics and water quality along The Apatlaco River. *Environmental Pollution*, 255, 113158.
- Burtscher, M. M., Zibuschka, F., Mach, R. L., Lindner, G., & Farnleitner, A. H. (2009). Heterotrophic plate count vs. *in situ* bacterial 16S rRNA gene amplicon profiles from drinking water reveal completely different communities with distinct spatial and temporal allocations in a distribution net. *Water SA*, 35(4), 495-504.
- Chen, G., Cao, X., Song, C., & Zhou, Y. (2010). Adverse effects of ammonia on nitrification process: The case of Chinese shallow freshwater lakes. *Water Air Soil Pollution*, 210, 297-306.
- CITMA, Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente de la República de Cuba. (2009). *IV Informe Nacional al Convenio sobre la Diversidad Biológica*. La Habana, Cuba: Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente de la República de Cuba.
- Clarke, K. R., & Gorley, R. N. (2006). *PRIMER v6: User Manual/Tutorial*. PRIMER-E Ltd. Plymouth Marine Laboratory, Plymouth, United Kingdom.
- Crim, J. F., Schoonover, J. E., & Lockaby, B. G. (2012). Assessment of fecal coliform and *Escherichia coli* across a land cover gradient in

- west Georgia streams. *Water Quality, Exposure and Health*, 4, 143-158.
- Degnan, P. H., & Ochman, H. (2012). Illumina-based analysis of microbial community diversity. *The International Society for Microbial Ecology Journal*, 6, 183-194.
- Dinsmore, K. J., Billett, M. F., & Dyson, K. E. (2013). Temperature and precipitation drive temporal variability in aquatic carbon and GHG concentrations and fluxes in a peatland catchment. *Global Change Biology*, 19, 2133-2148.
- Dorigo, U., Lefranc, M., Leboulanger, C., Montuelle, B., & Humbert, J. F. (2009). Spatial heterogeneity of periphytic microbial communities in a small pesticide-polluted river. *FEMS Microbiology Ecology*, 67, 491-501.
- Duarte, S., Cassio, F., & Pascoal, C. (2012). Denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) in *Microbial Ecology. Insights from Freshwaters*. In: Sameh, M. (ed.). *Gel electrophoresis - Principles and basics* (pp. 174-196). InTech. Recovered from <http://www.intechopen.com/books/gelectrophoresis-principles-and-basics/denaturing-gradient-gel-electrophoresis-dgge-in-microbial-ecologyinsights-from-freshwaters>
- Dunlop, J., McGregor, G., & Horrigan, N. (eds.). (2005). Potential impacts of salinity and turbidity in riverine ecosystems: Characterisation of impacts and a discussion of regional target setting for riverine ecosystems in Queensland: The State of Queensland. National Action Plan for Salinity and Water Quality Technical Report Series. The State of Queensland, Australia.

- Figueiredo, D., Ferreira, R. V., Cerqueira, M., Condesso, T., Pereira, M. J., Castro, B. B., & Correia, A. (2012). Impact of water quality on bacterioplankton assemblage along Cértima River Basin (Central Western Portugal) assessed by PCR-DGGE and multivariate analysis. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 471-485.
- Gich, F., Schubert, K., Bruns, A., Hoffelner, H., & Overmann, J. (2005). Specific detection, isolation, and characterization of selected, previously uncultured members of the freshwater bacterioplankton community. *Applied and Environmental Microbiology*, 71(10), 5908-5919.
- Goto, D. K., & Yan, T. (2011). Effects of land uses on fecal indicator bacteria in the water and soil of a tropical watershed. *Microbes and Environments*, 26(3), 254-260.
- Ibekwe, A. M., Leddy, M. B., Bold, R. M., & Graves, A. K. (2012). Bacterial community composition in low-flowing river water with different sources of pollutants. *FEMS Microbiology Ecology*, 79(1):155-166.
- Jung, S. W., Kwon, O. Y., Yun, S. M., Joo, H. M., Kang, J.-H., & Lee, J. H. (2014). Impacts of dam discharge on river environments and phytoplankton communities in a regulated river system, the lower Han River of South Korea. *Journal of Ecology and Environment*, 37(1), 1-11.
- Larrea, J. A., Rojas, M. M., Lugo, D., & Heydrich, M. (2013). Behavior of fecal contamination indicators in waters of the tourist complex "Las Terrazas", Pinar del Río, Cuba. In: Farfán, H., Corvea, J. L., Bustamante, I. D., & LaMoreaus, J. W. (eds.). *Management of water*

resources in protected areas (pp. 263-270). New York, USA/ Heidelberg, Germany. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

- Lear, G., Anderson, M. J., Smith, J. P., Boxen, K., & Lewis, G. D. (2008). Spatial and temporal heterogeneity of bacterial communities in stream epilithic biofilms. *FEMS Microbiology Ecology*, 65, 463-473.
- Lear, G., Dopheide, A., Ancion, P., Roberts, K., Washington, V., Smith, J., & Lewis, G. D. (2012). Biofilms in freshwater: Their importance for the maintenance and monitoring of freshwater health. In: Lear, G., & Lewis, G. D. (eds.). *Microbial biofilms: Current research and applications* (pp. 129-151) Norfolk, UK: Caister Academic Press.
- Lewis, G. D., Washington, V., Lear, G., Roberts, K., Curran J., Fan, V., & Neale, M. (2010). *A Bacterial Community Index (BCI) for New Zealand Streams - Year 1* (Technical Report 2010/068). Auckland, New Zealand: Auckland Regional Council.
- Lindström, E. S., Kamst-Van-Agterveld, M. P., & Zwart, G. (2005). Distribution of typical freshwater bacterial groups is associated with pH, temperature, and lake water retention time. *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 8201-8206.
- Liu, Z., Huang, S., Sun, G., Xu, Z., & Xu, M. (2012). Phylogenetic diversity, composition and distribution of bacterioplankton community in the Dongjiang River, China. *FEMS Microbiology Ecology*, 80, 30-44.
- Llirós, M., Inceoglu, Ö., García-Armisen, T., Anzil, A., Leporcq, B., Pigneur, L.-M.,..., & Servais, P. (2014). Bacterial community

composition in three freshwater reservoirs of different alkalinity and trophic status. *PLoS ONE*, 9(12), 1-27.

- Muyzer, G., De-Waal, E., & Uitterlinden, A. (1993). Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis analysis of polymerase chain reaction-amplified genes coding for 16S rRNA. *Applied and Environmental Microbiology*, 59, 695-700.
- Newton, R. J., & McLellan, S. L. (2015). A unique assemblage of cosmopolitan freshwater bacteria and higher community diversity differentiate an urbanized estuary from oligotrophic Lake Michigan. *Frontiers in Microbiology*, 6, 1028. DOI: 10.3389/fmicb.2015.01028
- Niekerk, H. V., Silberbauer, M. J., & Maluleke, M. (2014). Geographical differences in the relationship between total dissolved solids and electrical conductivity in South African rivers. *Water SA*, 40(1), 133-137.
- Norma Cubana 22. (1999). *NC 22: lugares de baño en costas y en masas de aguas interiores. Requisitos higiénicos sanitarios*. Cuba. Oficina Nacional de Normalización, La Habana, Cuba.
- Oh, S., Caro-Quintero, A., Tsementzi, D., DeLeon-Rodriguez, N., Luo, C., Poretsky, R., & Konstantinidis, K. T. (2011). Metagenomic insights into the evolution, function, and complexity of the planktonic microbial community of Lake Lanier, a temperate freshwater ecosystem. *Applied and Environmental Microbiology*, 77(17), 6000-6011.
- Ouattara, N. K., Garcia-Armisen, T., Anzil, A., Brion, N., & Servais, P. (2014). Impact of wastewater release on the faecal contamination of

- a small urban river: The Zenne River in Brussels (Belgium). *Water Air Soil Pollution*, 225(2043), 1-12.
- Pavel, A. B., & Vasile, C. I. (2012). PyElph - a software tool for gel images analysis and phylogenetics. *BMC Bioinformatics*, 13(9), 1-6.
- Peña, B., Fagundo, J. R., Delgado, F. R., & Orbera, L. (2001). Caracterización de fuentes minerales en el Distrito Físico Geográfico Pinar del Río, Cuba. *Memorias GEOMIN. IV Congreso de Geología y Minería, Ingeniería Geológica e Hidrogeología*. La Habana, Cuba
- Ramakrishnaiah, C., Sadashivaiah, C., & Ranganna, G. (2009). Assessment of water quality index for the groundwater in Tumkur Taluk, Karnataka State, India. *Journal of Chemistry*, 6, 523-530.
- Rashed, M. N., & Younis, M. (2012). Physico-chemical and bacterial characteristics of water quality in three villages west of Lake Nasser, Egypt. *Clean - Soil, Air, Water*, 40(11), 1229-1235.
- Romeu, B., Quintero, H., Larrea, J., Rojas, N., & Heydrich, M. (2015). Calidad química y microbiológica de las aguas del río San Juan, Artemisa (Cuba). *Higiene y Sanidad Ambiental*, 15(4), 1367-1374.
- Rubio-Arias, H., Contreras-Caraveo, M., Quintana, R. M., Saucedo-Teran, R. A., & Pinales-Munguia, A. (2012). An overall water quality index (WQI) for a man-made aquatic reservoir in Mexico. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 9, 1687-1698.
- Rubio-Arias, H., Rey-Burciaga, N. I., Quintana, R. M., Ochoa-Rivero, J. M., Saucedo-Teran, R. A., & Ortiz-Delgado, R. C. (2016) Recreational

Water Quality Index (rwqi) for Colina Lake in Chihuahua, Mexico. *Acta Universitaria*, 26(3), 14-22. DOI: 10.15174/au.2016.901

Sigee, D. (ed.). (2005). *Freshwater microbiology: Biodiversity and dynamic interactions of microorganisms in the aquatic environment*. England: John Wiley & Sons Ltd. The Atrium, Southern Gate, Chichester, England.

Sun, H., He, X., Ye, L., Zhang, X.-X., Wu, B., & Ren, H. (2016). Diversity, abundance, and possible sources of fecal bacteria in the Yangtze River. *Applied Microbiology and Biotechnology*. DOI: 10.1007/s00253-016-7998-2

Tang, Y., Tao, P., Tan, J., Mu, H., Peng, L., Yang, D., Tong, S., & Chen, L. (2014). Identification of bacterial community composition in freshwater aquaculture system farming of *Litopenaeus vannamei* reveals distinct temperature-driven patterns. *International Journal of Molecular Sciences*, 15, 13663-13680.

Tanor, E. B., Ts'enoli, S., & George, M. J. (2014). Physico-chemical assessment of pollution in the Caledon River around Maseru city, Lesotho. *Eurasian Chemical Bulletin*, 3(8), 776-782.

Ter-Braak, C. J. F., & Šmilauer, P. (2002). *CANOCO reference manual and CanoDraw for Windows user's guide: Software for canonical community ordination (version 4.5)*. Power, M. (ed.). Ithaca NY, USA: www.canoco.com. Recovered from: <https://edepot.wur.nl/405659>

Varol, M., Gökot, B., Bekleyen, A., & Şen, B. (2012). Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Tigris River

- (Turkey) using multivariate statistical techniques—a case study. *River Research and Applications*, 28, 1428-1438.
- Vaz-Moreira, I., Egas, C., Nunes, O. C., & Manaia, C. M. (2011). Culture-dependent and culture-independent diversity surveys target different bacteria: A case study in a freshwater sample. *Antonie van Leeuwenhoek*, 100, 245-257. Este es el nombre de la revista
- Wang, P., Chen, B., Yuan, R., Li, C., & Li, Y. (2016). Characteristics of aquatic bacterial community and the influencing factors in an urban river. *Science of The Total Environment*, 569-570, 382-389.
- Washington, V. J., Lear, G., Neale, M. W., & Lewis, G. D. (2013). Environmental effects on biofilm bacterial communities: A comparison of natural and anthropogenic factors in New Zealand streams. *Freshwater Biology*, 58, 2277-2286.
- Weber-Scannell, P. K., & Duffy, L. K. (2007). Effects of total dissolved solids on aquatic organisms: A review of literature and recommendation for salmonid species. *American Journal of Environmental Sciences*, 3 (1), 1-6.
- WHO, World Health Organization. (2003). *Guidelines for safe recreational water environments. Coastal and fresh waters (vol. 1)*. Geneva, Switzerland: World Health Organization.
- Yisa, J., & Jimoh, T. (2010). Analytical studies on water quality index of River Landzu. *American Journal of Applied Sciences*, 7(4), 453-458.
- Zhang, L., Wang, S., & Wu, Z. (2014). Coupling effect of pH and dissolved oxygen in water column on nitrogen release at water-

sediment interface of Erhai Lake, China. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 149, 178-186. DOI: 10.1016/j.ecss.2014.08.009

Zhou, M. Y., Chen, X. L., Zhao, H. L., Dang, H. Y., Luan, X. W., Zhang, X. Y., He, H. L., Zhou, B. C., & Zhang, Y. Z. (2009). Diversity of both the cultivable protease-producing bacteria and their extracellular proteases in the sediments of the South China Sea. *Microbial Ecology*, 58, 582-590.

DOI: 10.24850/j-tyca-2021-03-04

Articles

**Lead, chromium, nickel, copper and zinc levels in
Sargassum species reached the coasts of Dominican
Republic during 2019: A preliminary evaluation for the
use of algal biomass as fertilizer and animal feeding**

**Niveles de plomo, cromo, níquel, cobre y zinc en
especies de *Sargassum* llegadas a las costas de
República Dominicana durante 2019: una evaluación
preliminar para el uso de la biomasa algal como
fertilizante y en alimentación animal**

Pamela Tejada-Tejada¹, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8707-5755>

Yaset Rodríguez-Rodríguez², ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3937-2031>

Luis Enrique Rodríguez de Francisco³, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9146-8634>

Omar Paíno-Perdomo⁴, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9937-0153>

Carlos José Boluda⁵, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8778-700X>

¹Instituto Tecnológico de Santo Domingo (INTEC), Basic and Environmental Sciences Area, Santo Domingo, Dominican Republic, pamelatejada11@gmail.com

²Instituto Tecnológico de Santo Domingo (INTEC), Basic and Environmental Sciences Area, Dominican Republic, yaset.rodriguez@intec.edu.do

³Instituto Tecnológico de Santo Domingo (INTEC), Basic and Environmental Sciences Area, Santo Domingo, Dominican Republic, luis.defrancisco@intec.edu.do

⁴Instituto Tecnológico de Santo Domingo (INTEC), Basic and Environmental Sciences Area, Santo Domingo, Dominican Republic, omar.perdomo@intec.edu.do

⁵Instituto Tecnológico de Santo Domingo (INTEC), Basic and Environmental Sciences Area, Santo Domingo, Dominican Republic, carlos.boluda@intec.edu.do

Corresponding author: Carlos José Boluda, carlos.boluda@intec.edu.do

Abstract

The repetitive invasive episodes of *Sargassum natans* and *Sargassum fluitans* on the Caribbean coasts during the last years have become a first-order problem threatening tourism, fishing, and local fauna. New massive seaweed arrivals are nowadays expected and could be considered in the near future a normal event, with its associated problems. Appropriate

solutions, taking advantage of algal biomass, are necessary to overcome this problem. Due to the well-known ability of these algae to accumulate heavy metals, applications related to animal feeding and agriculture must necessarily be preceded by chemical analysis that guarantees the harmlessness of the algal material. In this research, the contents of lead (Pb), chromium (Cr), nickel (Ni), copper (Cu), cadmium (Cd) and the less toxic zinc (Zn) in *S. natans* and *S. fluitans* arrived in the dominican coast during 2019 were analyzed, by using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS). The results showed significant levels of copper, although the concentration of all detected metals were within the normal values, reflecting the safety of the algal material as far as these metals are concerned, for use as fertilizers and animal feed. No significant differences in the contents of these elements were found between both species.

Keywords: FAAS, heavy metals, quantification, *Sargassum*, toxicity.

Resumen

Las invasiones repetidas de *Sargassum natans* y *Sargassum fluitans* en las costas del Caribe durante los últimos años se han convertido en un problema de primer orden que amenaza al turismo, pesca y fauna local. Se esperan nuevas llegadas masivas de algas que podrían considerarse, en un futuro cercano, un evento normal, con su problemática asociada. Para resolver este problema resulta necesario encontrar soluciones apropiadas que aprovechen la biomasa algal. No obstante, debido a la conocida capacidad de estas algas para acumular metales pesados, las

aplicaciones relacionadas con la alimentación animal y la agricultura deben ir precedidas necesariamente de un análisis químico que garantice la inocuidad de la biomasa. En esta investigación se determinaron las concentraciones de plomo (Pb), cromo (Cr), níquel (Ni), cobre (Cu), cadmio (Cd) y el zinc menos tóxico (Zn) en la biomasa de *S. natans* y *S. fluitans* que llegaron a las costas de República Dominicana durante 2019. Para ello se utilizó la técnica de espectroscopía de absorción atómica de llama (FAAS). Los resultados mostraron niveles significativos de cobre, aunque la concentración de todos los metales detectados estuvo dentro de los valores considerados normales, lo que refleja la seguridad del material algal, en lo que a estos metales se refiere, para su utilización como fertilizantes y alimentación animal. No se encontraron diferencias significativas en el contenido de estos elementos entre ambas especies.

Palabras clave: FAAS, metales pesados, cuantificación, *Sargassum*, toxicidad.

Received: 20/05/2020

Accepted: 10/08/2020

Introduction

The genus *Sargassum* comprises about 359 taxa (species and infraspecific taxa) of brown algae (Aouissi *et al.*, 2018) (Fucales, Phaeophyceae, Heterokontophyta) that owe their colour to the carotenoid fucoxanthin, that masks the chlorophylls (Peng, Yuan, Wu, & Wang, 2011; Gutiérrez, González, Valdés, Hernández, & Acosta, 2016). *Sargassum natans* (Linnaeus) Gaillon and *Sargassum fluitans* Børgesen (Børgesen) are highly branched pelagic brown seaweeds provided with long phyllodes and serrated edge that reproduce by vegetative fragmentation of the thallus (Széchy, Guedes, Baeta-Neves, & Oliveira, 2012). The free-floating ability of these species is due to the presence of spherical air bladders, provided by a spicule in the case of *S. natans*, known as aerocyst. The clear morphological differences in the phyllodes and air bladders make possible to easily differentiate both species (Moreira & Alfonso, 2013; Oyesiku & Egunyomi, 2014). These algae form thick rugs and house a high marine biodiversity with multiple endemic and non-endemic species including cnidarians, platyhelminthes, crustaceans, molluscs, and fish, thus constituting an important ecosystem (CIT, 2015). Its pelagic existence combined with sea currents makes possible these algae massively reach the coasts of the Caribbean Region. The sargasso arrival happened in 2011 and 2015, affecting deeply the Greater and Lesser Antilles (Direction de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement, 2015), show the importance of these events for the economy and ecology of these islands. Both algae have a wide geographical distribution, especially *Sargassum fluitans* (Széchy *et al.*, 2012), and its origin was typically

attributed to the oligotrophic waters of the Sargassum Sea, located in western North Atlantic Ocean. Nevertheless, the origin of the 2011 sargasso invasion, which largely affected the Caribbean, originated much further south, in a region, with an approximate latitude range of 5-10 °N and a longitude range of 60-10 °W and related with Amazon and Congo Rivers discharge (Gower, Young, & King, 2013; Johnson, Ko, Franks, Moreno, & Sánchez-Rubio, 2013). Since then, satellital images seem to confirm the periodic blooms of sargasso in an equatorial region between the African coast and Brazil forming a great Atlantic *Sargassum* belt (GASB). This may mean a new pattern of recurrent outbreaks and invasions of the Caribbean coast by this *Sargassum* species (Wang *et al.*, 2019).

The accumulations of these species exert a negative impact on tourism (León, 2015; Mohammed *et al.*, 2019) and fishing (Mohammed *et al.*, 2019) and suppose relevant risks to human health by inhalation of hydrogen sulfide, produced by the decomposition of algal biomass (Oyesiku & Egunyomi, 2014; Resiere *et al.*, 2018; Resiere, Mehdaoui, Névière, & Mégarbane, 2019). Additionally, the massive accumulation and decomposition of algae material on the shore have a negative effect on local fauna, with a high incidence in fish and crustaceans. This is due to the combined action of a lack of oxygen and a high concentration of hydrogen sulfide and ammonium ion (Rodríguez-Martínez *et al.*, 2019).

However, algal biomass can be valuable since it can be used as fertilizer after desalination. In addition, species of this genus contain different compounds of interest such as alginates, polysaccharides of wide

applications in cosmetics, pharmaceutical, and food industries (Moreira & Alfonso, 2013).

The extracts of *Sargassum natans* and other *Sargassum* species have shown significant therapeutic potential, suggesting these seaweeds could provide novel functional ingredients for pharmaceuticals as an application in the treatment and prevention of several disorders (Milledge & Harvey, 2016).

In any case, the use of algal biomass as fertilizer and human and/or animal feeding requires an analysis that guarantees its chemical safety. The ability of marine algae to effectively retain heavy metals is well documented (Sheng, Ting, Chen, & Hong, 2004; Khan *et al.*, 2015). *Sargassum* can absorb heavy metals as oxides, hydroxides, and oxyhydroxides from seawater, hence, its consumption is of concern (Oliveira, Hammer, Guibal, Taulemesse, & García, 2014; Barquilha, Cossich, Taveres, & Silva, 2019; Fernández-Martínez *et al.*, 2015). Algae accumulate free metal ions, the concentrations of which depend on the nature of suspended particulate matter, which, in turn, is formed by both organic and inorganic complexes (Tamayo, Guas, Leyte-Vidal, & Maccini, 2014). It is known, the cell walls of algae are composed of polysaccharides, proteins, and lipids, which contain functional groups with high affinity to heavy metal ions (Zhao, Wang, Zhang, Gu, & Gao, 2018; Trica *et al.*, 2019). The biosorption capacity of these algae is mainly attributed to alginates, acidic polysaccharides biosynthesized by polymerization of guluronic and manuroic acids, with a strong affinity with heavy metal ions (Zhao *et al.*, 2018). These anionic polysaccharides are

absent in terrestrial plants and allow these algae to accumulate metals by ion exchange (Raize, Argaman, & Yannai, 2004).

The concentrations of heavy metals in seaweed biomass could reach values higher than their corresponding concentrations in seawater (Milledge & Harvey, 2016). Knowing the levels of heavy metals in *S. natans* and *S. fluitans*, through chemical analysis, is necessary to guarantee the safety of the algal material in certain applications that could endanger human and animal health. In this sense, some sensitive techniques can be used for this purpose (Fernández-Martínez *et al.*, 2015), such as electrothermal atomic absorption spectroscopy (ETAAS), inductively-coupled plasma optical emission (ICP-OES) and atomic absorption spectroscopy (AAS) (Tamayo *et al.*, 2014). This last is a technique specific and sensitive (Gallegos, Vega, & Noriega, 2012), and have been used for quantifying more than sixty elements of the periodic table. Additionally, several reasons such as its robustness, precision, accuracy and low cost, justify its use for quantifying metals. Furthermore, this technique has proven useful for evaluating the heavy metal's biosorption capacity in *Sargassum* species (Ibrahim, 2016; Ali, Idris, Ebrahim, & Eltayeb, 2017). AAS has also been used to determine the affinity order of the sargassum alginate for different metallic ions (Moino, Costa, Da-Silva, & Vieira, 2017). The main objective of this research is to evaluate the levels of heavy metals in *S. natans* and *S. fluitans* that arrived at the Dominican beaches during 2019, using flame atomic absorption spectroscopy (FAAS).

Methodology

Sampling and pre-processing

Sargassum samples were collected at the following dominican beaches: Caleta, Juan Dolio, San Andrés, Monte Río and La Saladilla (Figure 1), from May to June 2019. Two samples by each beach were taken with a temporal difference of 15 to 21 days. The distance between the sampling point and the seashore were (5-15) meters and both species of *Sargassum* were found. Afterward, the samples were placed in a plastic portable container for transferring to the laboratory.

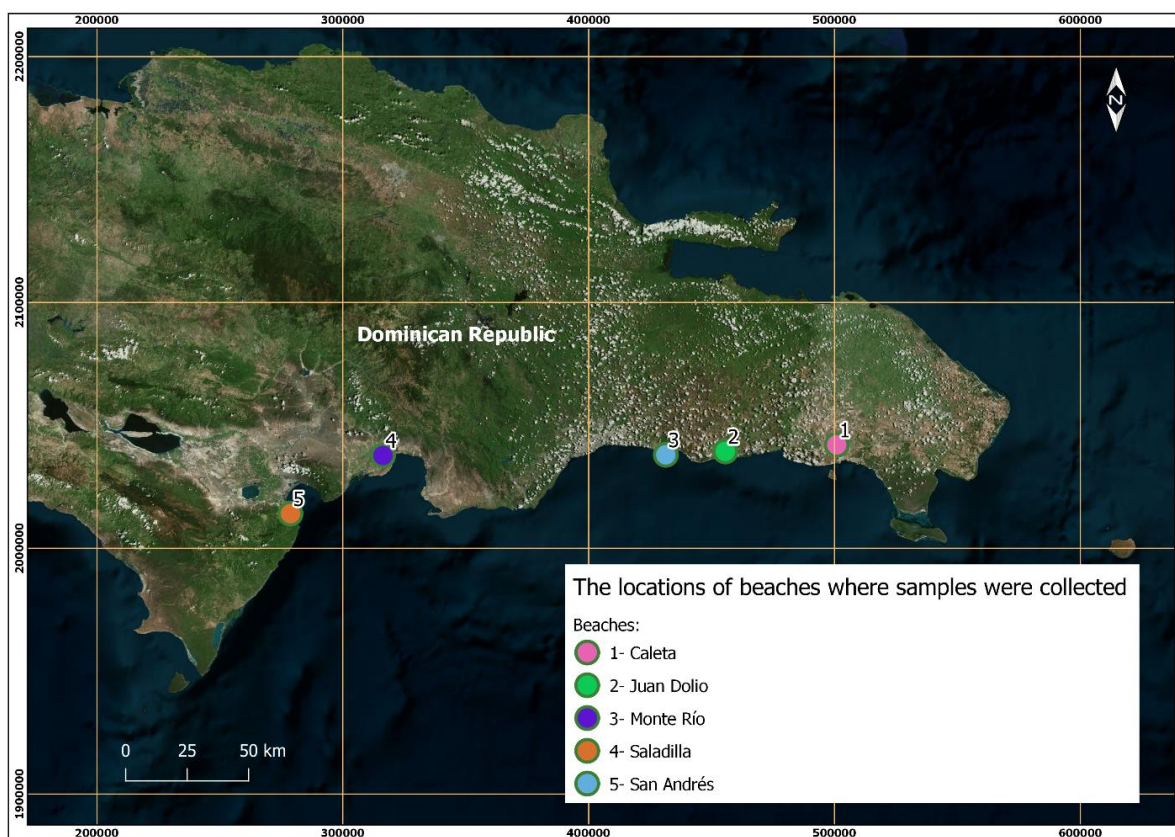


Figure 1. The location of beaches where samples were collected.

The samples were washed with distilled water to eliminate the sand, attached organisms and other undesired materials. The algal material was dried in the shade for one day and then finished drying in an oven model (Thelco) at 60 °C for 24 hours. After that, a manual porcelain mill was used for pulverizing them, following the procedure described (Zhao *et al.*, 2018), and then sifted in the sieve shaker machine (Fischer Scientific Company) for 25 minutes. The sieve used was 600 μ m to achieve a small and controlled particle size.

From this biomass, 2.5 g of each sample was accurately weighed using an analytical balance model CP225D (Sartorius, Germany) and transferred to a beaker for the digestion procedure. All digestions were conducted in triplicate with 25 ml concentrated nitric acid on the hot plate for 3 hours at 300 °C and were cooled, filtered and deionized water was added to complete 100 ml of solution. The solutions were analyzed by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) technique for flame model PinAAcle500 (PerkinElmer). The digestion procedure was based on the 968.08 method of the Association of Official Analytical Chemists (Association of Official Analytical Chemists, 1990).

Preparation of calibration curve

The linearity test is necessary to proof for quantitative determination studies in the chemical sciences. Through this, the proportionality between the analyte concentration and its response signal can be verified in an instrumental chemical analysis method, in the concentration range of sample solutions. The linear curve must be repeatable in-between day measurements (Gumustas & Ozkan, 2011).

The calibration curve points were obtained from a stock standard 3 (Multi-element calibration) supplied by PerkinElmer. It has a 10 µg/ml of

metallic element concentration (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn) dissolved in 5 % HNO₃. Corresponding aliquots were taken from this standard, to obtain a new standard solution of the appropriate concentration of each metallic element, for building the corresponding calibration curves. A nitric acid solution at 5 % was used for completing to 25 ml solution. Absorbance readings were obtained at the corresponding wavelength for each element according to the procedure described by the equipment manufacturer, in a flame atomic absorption spectrophotometer model PinAAcle500. Three replicates were measured for each standard solution on different days.

Repeatability and intermediate precision

Repeatability and intermediate precision were studied following the proceeding described in Perez-Rodriguez *et al.* (2019). For this, different solutions of each metal, containing (0.02, 0.12 and 0.2) mg/L were prepared and analyzed for FAAS in repeatability condition (the same day with six replicates for each metal). On the other hand, the reproducibility studies were carried on three different days at the same concentrations for each metal, with six replicates for a day. Then, the coefficient of variation between days ($CV_{\text{between/day}}$) and the theoretical variation coefficient according to Horwitz (Horwitz $CV\%$) were calculated (González & Herrador, 2007).

Veracity

The method veracity was determined through the recovery test, according to the proceeding described in Perez-Rodriguez *et al.* (2019). Nine solutions with a concentration of 0.1 mg/l of each metal were prepared (this point is an intermediate point on the calibration curve). After that, these solutions are analyzed by the FAAS technique for each metal. Subsequently, the values obtained are compared with the expected value for each case, and it is calculated the corresponding recovery percentage (R%).

In order to verify the linearity of each curve, several linearity tests were carried out to each metallic element studied (Table 1). The results indicated that the linearity parameters are within the accepted ranges according to different analytical validation guidelines (Tettey, 2010; Anexo, 2014). Linear regression by the least-squares method is widely used to estimate the regression coefficients (R^2) of an analytic curve (Gumustas & Ozkan, 2011). In this sense, the values obtained for this coefficient ($R^2 > 0.98$) and the correlation coefficient ($r > 0.99$) (Kazusaki, Ueda, Takeuchi, & Ohgami, 2012) indicate a strong linear relationship between absorbance and concentration, within the studied range for each element.

Table 1. Values of linearity parameters evaluated: correlation coefficient (r), determination coefficient (R^2), coefficient of variation (CV_r), a relative standard deviation of the slope (Sb_{rel}), and quality coefficient (QC) of each calibration curve compared with the acceptance requirements (Tettey, 2010; Anexo, 2014).

Linear range (0.02-0.2) mg/l of heavy metals calibration curves studied							
Parameters	Cd	Cu	Ni	Pb	Cr	Zn	Acceptance requirements
Correlation coefficient (r)	0.9982	0.9988	0.9976	0.9951	0.9962	0.9987	> 0.99
Determination coefficient (R^2)	0.9963	0.9977	0.9953	0.9902	0.9923	0.9974	> 0.98
Coefficient of variation (CV_r)	4.92	2.96	4.5	2.55	2.23	3.32	≤ 5 %
Relative standard deviation of the slope (b)	0.65	0.54	1.05	1.70	1.22	0.29	≤ 2 %
Quality coefficient (QC)	3.04	2.78	3.30	3.56	1.76	2.16	≤ 5 %

The deviation of the slope of the regression line (Sb_{rel}) (Kazusaki *et al.*, 2012; Souza-de, & Junqueira, 2005), and coefficient of variation of

response factors (CV_f) (Gumustas & Ozkan, 2011), also were determined for estimating the linearity of the calibration curves for each heavy metal. These other tests are used for evaluating the quality of calibration curves (Rodríguez, Valentín, Prieto, De-La-Torre, & Acosta, 2014; Rodríguez *et al.*, 2018). In these cases, both parameters were less than the acceptance criteria established for validation guidance selected (Tettey, 2010; Anexo, 2014).

The quality coefficient (QC) is another chemometric tool that was recently applied to calibration curves to evaluate their linearity (Van-Loce, Elskens, Croux, & Beernaert, 2002). The corresponding contrast indicated that there is a high correlation between the variables over the concentration range.

Table 2 shows the corresponding results of the repeatability and intermediate precision tests. So, the variation coefficients of repeatability ($CV_r\%$) in all concentrations were less than 3 % for each metal, this value is considered such as the acceptable requirement in spectroscopy methods. Also, results show the variation coefficients of reproducibility ($CV_R\%$) in all concentrations were satisfying, due they are less than the corresponding theoretical Horwitz's coefficients obtained between days ($CV_{Horwitz}\%$) (González & Herrador, 2007). All these results indicate that the method used for quantifying the metals studied in sargassum samples has high precision.

Table 2. Values of repeatability and intermediate precision tests, at different concentration levels of each metal.

Metals	Cd			Cu			Pb		
c(M) mg/l	CV _r %	CV _R %	CV _{Horwit} %	CV _r %	CV _R %	CV _{Horwit} %	CV _r %	CV _R %	CV _{Horwit} %
0.02	2.39	0.71	16.68	2.43	0.44	14.80	2.29	0.72	16.01
0.12	0.85	0.23	12.63	2.24	0.59	12.67	2.55	2.92	12.43
0.2	0.48	0.52	11.70	1.09	0.43	11.69	2.36	1.36	11.59
Metals	Cr			Ni			Zn		
c(M) mg/l	CV _r %	CV _R %	CV _{Horwit} %	CV _r %	CV _R %	CV _{Horwit} %	CV _r %	CV _R %	CV _{Horwit} %
0.02	2.85	1.28	16.18	2.48	0.58	16.28	2.49	0.49	16.36
0.12	1.98	0.72	12.63	1.01	0.46	12.70	0.88	0.52	12.63
0.2	0.78	1.22	9.83	0.75	0.63	11.88	0.58	0.44	11.70

Table 3 shows the results of the veracity test, through recovery percentages. All results were in the range to 97-103 %, this interval is the acceptance criteria for this parameter (Perez-Rodriguez *et al.*, 2019). The experimental statistic *t*-Student values were lower than the *t*-tabulated (*t_{tab}*) for a 95 % confidence level (1.860) in all cases. These results guarantee the veracity of the method used for determining the heavy metals in sargassum samples.

Table 3. Values of veracity tests at the concentration 0.1 mol/l of each metal.

Metals	Recovery percentage ($R\%$)	Experimental t_{student}
Cd	99.73 $\pm$ 0.62	1.011
Cu	99.30 $\pm$ 1.26	1.277
Pb	99.56 $\pm$ 0.81	1.259
Cr	99.55 $\pm$ 2.57	0.402
Ni	99.38 $\pm$ 1.20	1.185
Zn	99.20 $\pm$ 1.05	1.751

Results

Table 4 shows the results of heavy metals concentration in the *Sargassum* samples. The results show the highest levels for metals analyzed correspond *Sargassum natans* with 45.8808 $\pm$ 0.0117 mg/kg for Cu in

Caleta (sample LCN1). The capacity to absorb this toxic metal has been previously described for *Sargassum angustifolium* (Niad, Rasoolzadeh, & Zarei, 2014) and *Sargassum fusiforme* (Huang & Lin, 2015).

Table 4. Heavy metals concentration in *Sargassum* species.

Sam ples	Cd (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn(mg /kg)
LSN 1	1.4890 ± 0.1091	7.9476 ± 0.0830	6.3997 ± 0.3314	11.3048 ± 0.1273	5.4091 ± 0.7091	19.030 6 ± 0.0666
LSF1	1.5311 ± 0.0796	8.1482 ± 0.2435	6.9668 ± 0.1325	28.2665 ± 0.2832	6.5979 ± 0.4889	18.901 1 ± 0.0392
LSN 2	1.0793 ± 0.0454	4.7837 ± 0.0456	7.3972 ± 0.2537	12.2746 ± 0.2316	6.6418 ± 0.6167	16.336 6 ± 0.0182
LSF2	0.7424 ± 0.2000	6.4727 ± 0.0765	9.4472 ± 0.5911	29.6237 ± 0.5299	6.8488 ± 0.4307	17.385 6 ± 0.0208
MRN 1	1.3888 ± 0.0641	9.6191 ± 0.2986	17.6599 ± 0.5623	14.4117 ± 0.4477	9.2254 ± 0.2444	20.005 8 ± 0.0628
MRF 1	1.2757 ± 0.4554	12.1823 ± 0.3921	20.9607 ± 0.5882	13.5043 ± 0.3579	9.8687 ± 0.1907	19.833 5 ± 0.0780

MRN 2	1.3649 ± 0.0423	8.2045 ± 0.2054	14.6157 ± 0.0903	10.8996 ± 0.0482	5.3689 ± 0.0605	18.821 1 ± 0.0617
MRF 2	1.4189 ± 0.0873	17.4560 ± 0.3191	26.1843 ± 0.6977	15.6371 ± 0.3793	11.8455 ± 0.4882	20.924 6 ± 0.0382
JDN 1	1.2910 ± 0.0665	8.0225 ± 0.1046	10.3038 ± 0.1519	13.1802 ± 0.3296	8.1241 ± 0.2811	20.248 3 ± 0.0313
JDF1	1.5456 ± 0.0427	9.8623 ± 0.2085	19.1185 ± 0.3881	39.7820 ± 0.8125	9.9110 ± 0.4664	23.175 1 ± 0.0498
JDN 2	1.0788 ± 0.0301	13.0828 ± 0.1259	7.3807 ± 0.4269	16.3434 ± 0.2187	4.4933 ± 0.6698	18.267 0 ± 0.0192
JDF2	1.0495 ± 0.0762	8.8529 ± 0.2494	6.7996 ± 0.1834	9.5024 ± 0.2304	5.9609 ± 0.5447	18.274 4 ± 0.0127
SAN 1	1.2766 ± 0.0742	15.4873 ± 0.3411	9.2189 ± 0.2879	38.3927 ± 0.7228	8.6155 ± 0.1083	27.010 6 ± 0.0623
SAF1	1.6172 ± 0.0346	26.6124 ± 0.1620	11.9849 ± 0.8400	13.8533 ± 0.6523	8.6761 ± 0.3311	26.918 2 ± 0.0528
SAN 2	1.6439 ± 0.0555	23.1942 ± 0.4238	11.1565 ± 0.3131	10.1297 ± 0.1687	8.3094 ± 0.2232	27.045 8 ± 0.1126

SAF2	1.5741 ± 0.0666	28.7445 ± 0.2803	11.8834 ± 0.6138	11.4414 ± 0.2917	7.8262 ± 0.3621	25.761 4 ± 0.0623
LCN 1	1.5209 ± 0.0456	45.8808 ± 0.4670	10.9738 ± 0.6287	13.1639 ± 0.3302	8.1397 ± 0.2805	22.286 8 ± 0.1194
LCF1	1.2359 ± 0.0463	23.2059 ± 0.2073	11.3273 ± 0.2251	12.3647 ± 0.2202	10.1885 ± 0.2916	22.161 3 ± 0.0351
LCN 2	1.5611 ± 0.0448	10.0340 ± 0.1675	8.1023 ± 0.2135	11.7880 ± 0.2439	8.0068 ± 0.2784	23.313 2 ± 0.0312
LCF2	1.0052 ± 0.1410	8.8656 ± 0.3334	10.8526 ± 0.4921	11.7001 ± 0.3976	8.2787 ± 0.2491	24.352 5 ± 0.1264

Note: **LSN1:** *S. natans*, La Saladilla beach; **LSF1:** *S. fluitans*, La Saladilla beach; **LSN2:** *S. natans*, La Saladilla beach; **LSF2:** *S. fluitans*, La Saladilla beach; **MRN1:** *S. natans*, Monte Río beach; **MRF1:** *S. fluitans*, Monte Río beach; **MRN2:** *S. natans*, Monte Río beach; **MRF2:** *S. fluitans*, Monte Río beach; **JDN1:** *S. natans*, Juan Dolio beach; **JDF1:** *S. fluitans*, Juan Dolio beach; **JDN2:** *S. natans*, Juan Dolio beach; **JDF2:** *S. fluitans*, Juan Dolio beach; **SAN1:** *S. natans*, San Andrés beach; **SAF1:** *S. fluitans*, San Andrés beach; **SAN2:** *S. natans*, San Andrés beach; **SAF2:** *S. fluitans*, San Andrés beach; **LCN1:** *S. natans*, Caleta beach; **LCF1:** *S. fluitans*, Caleta beach; **LCN2:** *S. natans*, Caleta beach; **LCF2:** *S. fluitans*, Caleta beach.

On the one hand, these results suggest a possible application of *Sargassum* biomass as biosorbent, in the treatment of wastewater polluted by cooper. On the other hand, and considering the concentrations

observed for copper, the ability of *Sargassum* to capture and accumulate Cu must be taken into account to ensure the safety of algal materials in certain applications. However, as shown in Table 4, samples from Caleta Beach contained a wide range of differences between copper concentrations. It should be noted that the first sample collection (samples LCN1 and LCF1) obtained a higher concentration compared to the second one (samples LCN2 and LCF2).

For *S. fluitans* the highest concentration was observed for Ni, with 39.7820 ± 0.0204 mg/kg in the locality of Juan Dolio (sample JDF1), however for the second sample collection (sample JDF2), this concentration was decreased by an order of magnitude. A similar value of 38.3927 ± 0.7228 mg/kg was presented on the beach of San Andrés, for the species *S. natans* (sample SAN1). The nickel biosorption capacity has been registered for several *Sargassum* species such as *S. angustifolium* (Ahmady-Asbchin, Tabaraki, Jafari, Allahverdi, & Azhdehakoshpour, 2013) and *S. muticum* (González, Rodríguez, Gutiérrez, & Guibal, 2011). It shows that algal biomass could also be used to remove nickel from contaminated water.

Discussion

All samples showed quantifiable concentrations of the metals studied (Pb, Cr, Ni, Cu and Zn). The concentration values considered normal and the limit of acceptance for the analyzed heavy metals in the foliar tissue of plants, were selected from the literature (Kabata-Pendias, 2001) to compare with the obtained results.

The Figure 2 shows that except for Zn, the metals are found in *Sargassum* in a higher concentration than in the foliar tissues of plants. This result is consistent with the well-known tendency of these algae for metals bioaccumulating, due to the presence of polysaccharides and polyphenols in their cellular structures. These cations can pass through the membranes of these brown algae, by using ionic carriers such as Ca channels or through a transfer amino acid such as cysteine. Furthermore, carboxyl, sulfate, hydroxyl, amino groups, and polysaccharides play an important role in the cell wall as acceptor sites for metals (Sinaei, Loghmani, & Bolouki, 2018).

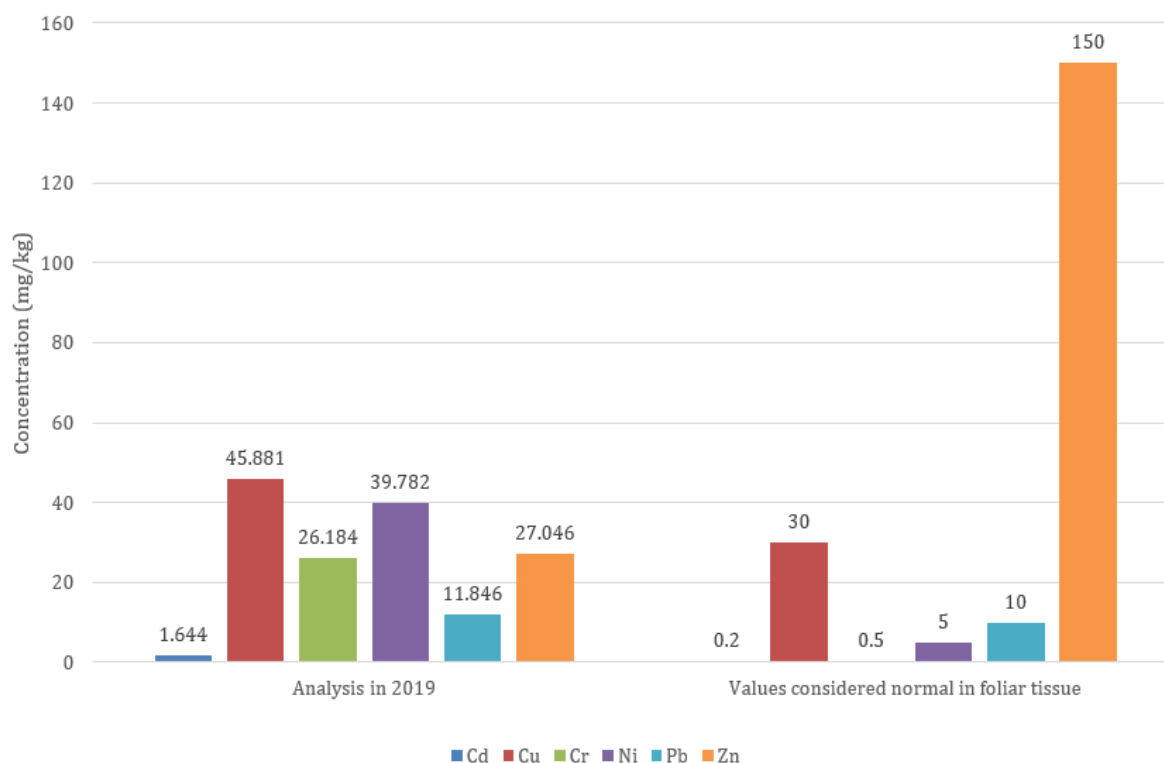


Figure 2. Comparison of the maximum concentration ranges of heavy metals obtained in this analysis and de the values considered normal in foliar tissue (mg/kg).

However, as shown in Table 5, the levels of these elements found in both *Sargassum* species and all the studied beaches 2019 are below the acceptability limits (Kabata-Pendias, 2001; Addico, & De-Graft-Johnson, 2016).

Table 5. Values considered normal and the limit of acceptance in foliar tissue for the heavy metals of interest. Data extracted from Kabata-Pendias (2001), and Galán and Romero (2008).

Elements	Normal geochemical (mg/kg)	Values considered normal in foliar tissue (mg/kg)	Limit of acceptance in foliar tissue (mg/kg)
Cd	<1-2	0.05-0.2	5-30
Cu	60	5-30	20-100
Cr	N.R.	0.1-0.5	5-30
Ni	2-100	0.1-5	10-100
Pb	10-150	5-10	30-300
Zn	25-200	27-150	100-400

Note: Unreported N.R.

Except for metalliferous soils, the normal ranges of concentration of heavy metals are not a threat to living beings (Gardea-Torresdey, Peralta-Videa, De-la-Rosa, & Parsons, 2005). None of the levels of the metals analyzed were higher than normal geochemical concentrations (Galán &

Romero, 2008). This can be evidenced in the metals Ni, Pb, and Zn, for which the maximum value of the geochemical range is greater by 1 order of magnitude. However, in all samples Cd, is within the normal geochemical range (1-2 mg/kg). Cr, with maximum values of 26.1843 mg/kg, is also below the normal and acceptable levels in foliar tissue (Table 5), and far from the range considered critical in soil (75-100 mg/kg) (Gardea-Torresdey *et al.*, 2005).

In previous prospective research, Fernández *et al.* (2017) analyzed, by using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the content of heavy metals and lanthanides of *S. natans* and *S. fluitans* arrived on the coast of the Dominican Republic during 2015. The results obtained in the present research show, in comparison, similar results for Ni and Zn, but relevant differences for Cu, Cr, Pb and Cd, especially significant in the last two metals (Figure 3).

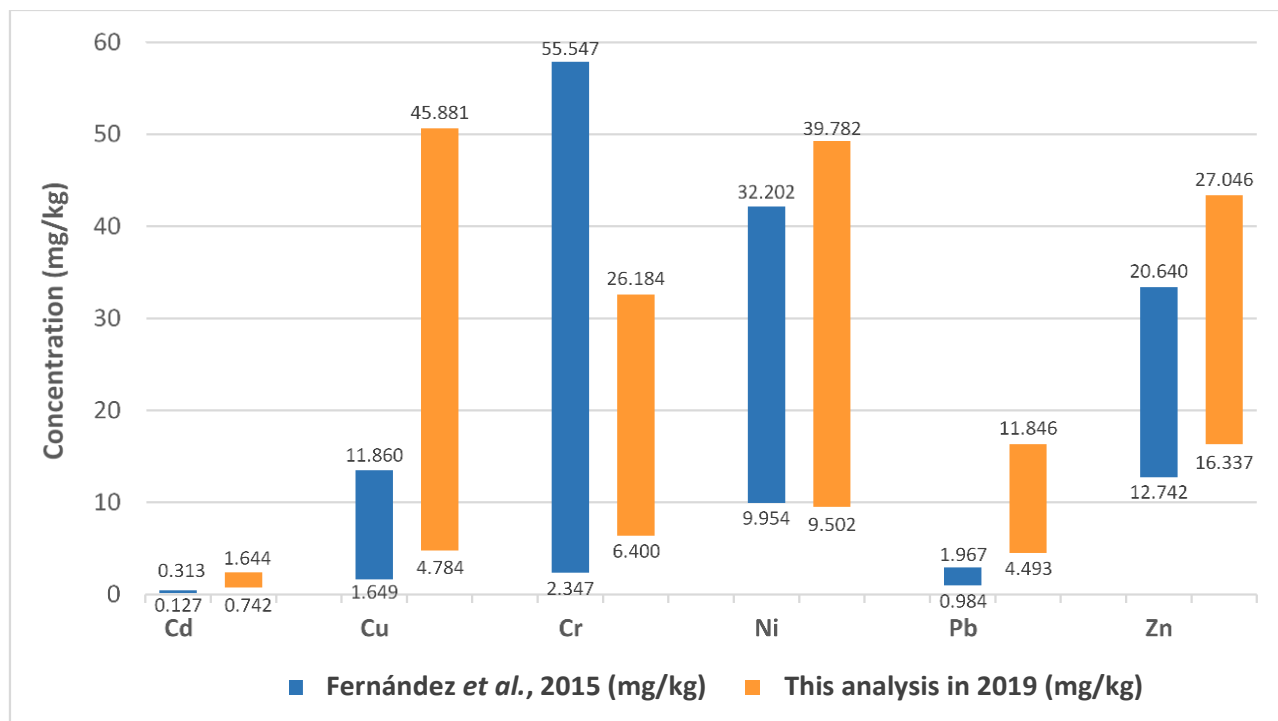


Figure 3. Comparison of the concentration ranges of heavy metals, from the prospective analysis in 2015 (Fernández *et al.*, 2017) and this analysis.

As shown in Table 6 the levels of Ni and Zn were similar in both investigations. The concentrations obtained in 2019 for Ni and Zn remained close to those values shown by the study of 2015, although, occasionally, their levels were slightly higher for 2019 shore seaweed arrival. The maximum value obtained for Ni was 39.7820 mg/kg versus 32.2015 mg/kg in the analysis of 2015, while for Zn it was 27.0458 mg/kg compared to 20.6399 mg/kg obtained in the prospective study carried out by Fernández *et al.* (2017).

Table 6. Comparison of the concentration ranges of heavy metals, from the prospective analysis in 2015 (Fernández *et al.*, 2017) and this analysis.

Element	Concentration ranges from the analysis of Fernández <i>et al.</i> (2015) (mg/kg)	Concentration ranges from this analysis in 2019 (mg/kg)
Cd	0.1271 – 0.3130	0.7424 – 1.6439
Cu	1.6493 – 11.8601	4.7837 – 45.8808
Cr	2.3465 – 55.5471	6.3997 – 26.1843
Ni	9.9543 – 32.2015	9.5024 – 39.7820
Pb	0.9837 – 1.9674	4.4933 – 11.8455
Zn	12.7417 – 20.6399	16.3366 – 27.0458

Nevertheless, the Cu content was much higher in the present research, with 45.8808 mg/kg (Figure 3), in contrast with the maximum concentration reported in 2015 (11.8601 mg/kg). An opposite example was observed in the case of Cr, with maximum concentrations values of 55.5471 mg/kg in the prospective study of 2015, in contrast with the levels detected in the research of 2019 (26.1843 mg/kg).

As shown in Table 6, the concentration for Pb and Cd presented differences in an order of magnitude over the values of the prospective analysis of 2015. The latter showed 1.9674 mg/kg for Pb, and 0.3130 mg/kg for Cd, which contrasts with the value obtained in the present research: 11.8455 mg/kg for Pb, and 1.6439 mg/kg for Cd, the highest value for this metal.

Comparative statistical analysis of the biosorption capacity for each metal between the species

The *t*-Student was used as a test that allows two groups of data to be compared to determine if they have any statistical significance (Gutiérrez, & De-La-Vara, 2008). To evaluate the existence of any significant difference between the samples analyzed, it was compared to the *p*-value of the test and the level of significance ($\alpha = 0.05$) (Table 7).

Table 7. The *p*-value for the *t*-Student test in the comparison of the biosorption between *S. natans* and *S. fluitans* with significant value (α) = 0.05.

Elements	The <i>p</i> -value for the <i>t</i> -Student test
----------	--

Cd	0.537
Cu	0.930
Cr	0.184
Ni	0.430
Pb	0.099
Zn	0.734

Therefore, based on the fact that the p -value for all the samples was higher than the level of significance, with 95 % confidence it is established that there is no significant difference between the *S. natans* and *S. fluitans*, found on the five beaches, for the metals analyzed: Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn.

Conclusions

The concentrations of the analyzed metals in the studied species are below the acceptable limits. This indicates that the species *S. natans* and *S. fluitans* that reached the Dominican coast in 2019 could be used as fertilizer and in animal feeding without risks of poisoning for the analyzed elements (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, and Zn). Anyhow, additional analysis, including other toxic elements such as Hg and As, are required to assure the safety of the algal material for these purposes.

In the case of Cu and Cr, there are important differences with the 2015 prospective study (Fernández *et al.*, 2017) that become of an order of magnitude for Cd and Pb. Further studies should clarify whether these differences are correlated with normal fluctuations in heavy metal levels between different arrivals at the coast of the algal material.

Regarding the comparison of the biosorption capacity of both species, the statistical analysis of the data allows concluding that there is no significant difference in the concentrations of the metals studied between *S. natans* and *S. fluitans*. This could indicate that the biochemical mechanisms and factors involved in biosorption capacity are similar between both species.

Acknowledgments

The authors thank the ISO:9001:2015 certified Laboratorio de Servicios Analíticos y Ambientales del INTEC for technical support. We are very grateful to laboratory manager A. Rojas for her helpful contribution to AAS acquisition.

References

- Addico, G. N., & De-Graft-Johnson, K. A. (2016). Preliminary investigation into the chemical composition of the invasive brown seaweed *Sargassum* along the West Coast of Ghana. *African Journal of Biotechnology*, 15(39), 2184-2191. DOI: 10.5897/AJB2015.15177
- Ahmady-Asbchin, S., Tabaraki, R., Jafari, N., Allahverdi, A., & Azhdehakoshpour, A. (2013). Study of nickel and copper biosorption on brown algae *Sargassum angustifolium*: Application of response surface methodology (RSM). *Environmental Technology*, 34(16), 2423-2431. DOI: 10.1080/09593330.2013.772643
- Ali, A. Y., Idris, A. M., Ebrahim, A. M., & Eltayeb, M. A. (2017). Brown algae (*Phaeophyta*) for monitoring heavy metals at the Sudanese Red Sea coast. *Applied Water Science*, 7(7), 3817-3824. DOI: 10.1007/s13201-017-0529-1
- Anexo, I. (2014). Buenas prácticas para laboratorio de control de medicamentos. En: *Validación de métodos analíticos* (pp. 3-25). La Habana, Cuba: Centro Estatal para el Control de Medicamentos (CECMED).
- Aouissi, M., Sellam, L. N., Boudouresque, C. F., Blanfuné, A., Derbal, F., Frihi, H., Perret-Boudouresque, M., Rebzani-Zahaf, C., Verlaque, M., & Thibaut, T. (2018). Insights into the species diversity of the genus *Sargassum* (*Phaeophyceae*) in the Mediterranean Sea, with a focus on a previously unnoticed taxon from Algeria. *Mediterranean Marine Science*, 19(1), 48-57. DOI: 10.12681/mms.14079

- Association of Official Analytical Chemists. (1990). Animal Feed. In: Kenneth Helrich (eds.). *Official methods of analysis* (p. 84). Arlington, USA: Association of Official Analytical Chemists Inc.
- Barquilha, C. E., Cossich, E. S., Taveres, C. R., & Silva, E. A. (2019). Biosorption of nickel (II) and copper (II) Ions by *Sargassum* sp. in nature and alginate extraction products. *Bioresource Technology Reports*, 5, 43-50. DOI: 10.1016/j.biteb.2018.11.011
- CIT, Convención Interamericana para la Protección y Conservación de las Tortugas Marinas. (2015). *Nota conceptual sobre la importancia de Sargassum y el Mar de los Sargazos para las tortugas marinas del Atlántico*. Recovered from <http://www.iacseaturtle.org/docs/tecnicos/Mar-Sargazos-Tortugas%20Marinas-esp.pdf>
- Direction de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement. (2015). *L'invasion des sargasses Revue de presse «Caraïbes»*. Recovered from http://www.guadeloupe.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/150807_DEAL-Sargasse-V7_150820-1.pdf
- Fernández-Martínez, R., Rucandio, I., Gómez-Pinilla, I., Borlaf, F., García, F., & Larrea, M. T. (2015). Evaluation of different digestion systems for determination of trace mercury in seaweeds by cold vapour atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Food Composition and Analysis*, 38, 7-12. DOI: 10.1016/j.jfca.2014.10.003
- Fernández, F., Boluda, C. J., Olivera, J., Guillermo, L. A., Gómez, B., Echavarría, E., & Gómez, A. M. (2017). Análisis elemental

- prospectivo de la biomasa algal acumulada en las costas de la República Dominicana durante 2015. *Centro Azúcar*, 44(1), 11-22.
- Galán, E., & Romero, A. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*, 10, 48-60.
- Gallegos, W., Vega, M., & Noriega, P. (2012). Espectroscopía de absorción atómica con llama y su aplicación para la determinación de plomo y control de productos cosméticos. *Revista de Ciencias de la Vida*, 15(1), 19-26.
- Gardea-Torresdey, J. L., Peralta-Videa, J. R., De-la-Rosa, G., & Parsons, J. G. (2005). Phytoremediation of heavy metals and study of the metal coordination by X-ray absorption spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 249, 1797-1810.
- González, A. G., & Herrador, M. Á. (2007). A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(3), 227-238. DOI: 10.1016/j.trac.2007.01.009
- González, Y., Rodríguez, I. L., Gutiérrez, O., & Guibal, E. (2011). Nickel biosorption using *Gracilaria caudata* and *Sargassum muticum*. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 122-131. DOI: 10.1016/j.cej.2010.10.038
- Gower, J., Young, E., & King, S. (2013). Satellite image suggests a new *Sargassum* source region in 2011. *Remote Sensing Letters*, 4(8), 764-773. DOI: 10.1080/2150704X.2013.796433

- Gumustas, M., & Ozkan, S. A. (2011). The role of and the place of method validation in drug analysis using electroanalytical techniques. *The Open Analytical Chemistry Journal*, 5, 1-21. DOI: 10.2174/1874065001005010001
- Gutiérrez, H., & De-La-Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (2nd ed.). México, DF, México: McGraw-Hill Interamericana.
- Gutiérrez, R., González, K. L., Valdés, O. R., Hernández, Y., & Acosta, Y. (2016). Algas marinas como fuente de compuestos bioactivos en beneficio de la salud humana: un artículo de revisión. *Biotecnia*, 18 (3), 20-27. DOI: 10.18633/biotecnia.v18i3.331
- Huang, S. & Lin, G. (2015). Biosorption of Hg(II) and Cu(II) by biomass of dried *Sargassum fusiforme* in aquatic solution. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 13(21), 1-8. DOI: 10.1186/s40201-015-0180-4
- Ibrahim, W. M. (2016). New trend for removing toxic heavy metals from drinking water by activated carbon based brown algae. *Biotechnology*, 15(3-4), 65-75. DOI: 10.3923/biotech.2016.65.75
- Johnson, D. R., Ko, D. S., Franks, J. S., Moreno, P., & Sánchez-Rubio, G. (2013). The *Sargassum* invasion of the Eastern Caribbean and dynamics of the Equatorial North Atlantic. *Proceeding of the 65th Gulf and Caribbean Fisheries Institute* (pp. 102-103). Recovered from <http://gcrl.usm.edu/sargassum/docs/Johnson.et.al.Sargassum.event.in.Caribbean.2011.65th.GCFI.Abstract.pdf>

- Kabata-Pendias, A. (2001). *Trace elements in soils and plants* (3th ed.). Boca Raton, USA: CRC Press.
- Kazusaki, M., Ueda, S., Takeuchi, N., & Ohgami, Y. (2012). Validation of analytical procedures by high-performance liquid chromatography for pharmaceutical analysis. *Chromatography*, 33(2), 65-73. DOI: 10.15583/jpchrom.2012.005
- Khan, N., Ryu, K. Y., Choi, J. Y., Nho, E. Y., Habte, G., Choi, H., Kim, M. H., Park, K. S., & Kim, K. S. (2015). Determination of toxic heavy metals and speciation of arsenic in seaweeds from South Korea. *Food Chemistry*, 169, 464-470. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.08.020
- León, Y. (2015). *Sobre la invasión de algas en RD*. Recovered from <https://www.intec.edu.do/prensa/notas-de-prensa/item/sobre-la-invasion-de-algas-en-rd>
- Milledge, J. J., & Harvey, P. J. (2016). Golden tides: Problem or golden opportunity? The valorisation of *Sargassum* from beach inundations. *Journal of Marine Science and Engineering*, 4(3), 60. DOI: 10.3390/jmse4030060
- Mohammed, C., Mahabir, S., Mohammed, K., John, N., Lee, K. Y., & Ward, K. (2019). Calcium alginate thin films derived from *Sargassum natans* for the selective adsorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Pb²⁺ ions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(3), 1417-1425. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b03691
- Moino, B. P., Costa, C. S., Da-Silva, M. G., & Vieira, M. G. (2017). Removal of nickel ions on residue of alginate extraction from *Sargassum*

filipendula seaweed in packed bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 95(11), 2120-2128. DOI: 10.1002/cjce.22859

Moreira, Á., & Alfonso, G. (2013). Inusual arribazón de *Sargassum fluitans* (Børgesen) Børgesen en la costa centro-sur de Cuba. *Revista de Investigaciones Marinas*, 33(2), 17-20.

Niad, M., Rasoolzadeh, L., & Zarei, F. (2014). Biosorption of copper (II) on *Sargassum angostifolium* C. Agardh phaeophyceae biomass. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26(3), 176-183. DOI: 10.3184/095422914X14039722451529

Oliveira, R. C., Hammer, P., Guibal, E., Taulemesse, J. M., & García, O. (2014). Characterization of metal-biomass interactions in the lanthanum (III) biosorption on *Sargassum* sp. using SEM/EDX, FTIR, and XPS: Preliminary studies. *Chemical Engineering Journal*, 239, 381-391. DOI: 10.1016/j.cej.2013.11.042

Oyesiku, O. O., & Egunyomi, A. (2014). Identification and chemical studies of pelagic masses of *Sargassum natans* (Linnaeus) Gaillon and *S. fluitans* (Børgesen) Børgesen (brown algae), found offshore in Ondo State, Nigeria. *African Journal of Biotechnology*, 13(10), 1188-1193. DOI: 10.5897/AJB2013.12335

Peng, J., Yuan, J. P., Wu, C. F., & Wang, J. H. (2011). Fucoxanthin, a marine carotenoid present in brown seaweeds and diatoms: Metabolism and bioactivities relevant to human health. *Marine Drugs*, 9(10), 1806-1828.

- Perez-Rodriguez, Z., Rodríguez-Rodríguez, Y., Rodriguez-Negrin, Z., Molina-Ruiz, R., Medina-Marrero, R., & Ancede-Gallardo, E. (2019). Development of a new formulation for onychomycosis treatment using Furvina® as an active pharmaceutical ingredient. In: Cárdenas, R., Mochalov, V., Parra, O., & Martin, O. (eds.). *Proceedings of the 2nd International Conference on BioGeoSciences. BG 2017* (pp. 191-203). Cham, Switzerland, Springer.
- Raize, O., Argaman, Y., & Yannai, S. (2004). Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. *Biotechnology and Bioengineering*, 87(4), 451-458. DOI: 10.1002/bit.20136
- Resiere, D., Valentino, R., Nevière, R., Banydeen, R., Gueye, P., Florentinc, J., Cabié, A. Lebrun, T., Mégarbane, B., Guerrie, G., & Mehdaoui, H. (2018). *Sargassum* seaweed on Caribbean islands: An international public health concern. *The Lancet*, 292(10165), 2691.
- Resiere, D., Mehdaoui, H., Névière, R., & Mégarbane, B. (2019). *Sargassum* invasion in the Caribbean: The role of medical and scientific cooperation. *Revista Panamericana de Salud Pública*, 43. DOI: 10.26633/RPSP.2019.52
- Rodríguez, Y., Valentín, I., Prieto, J. O., De-La-Torre, J. B., & Acosta, F. (2014). Validación del método ensayo al fuego combinado con espectrofotometría de absorción atómica (EF-EAA). *Anuario de la Sociedad Cubana de Geología*, (2), 143-149.

- Rodríguez-Martínez, R. E., Medina-Valmaseda, A. E., Blanchon, P., Monroy-Velázquez, L. V., Almazán-Becerril, A., Delgado-Pech, B., Vásquez-Yeomans, L., Francisco, V., & García-Rivas, M. C. (2019). Faunal mortality associated with massive beaching and decomposition of pelagic *Sargassum*. *Marine Pollution Bulletin*, 146, 201-205.
- Rodríguez-Rodríguez, Y., Rivera-Borroto, O. M., García-de la Vega, J. M., Basilio-de-la-Torre, J., Valentín-Rodríguez, I., & Pino, L. (2018). Determination of gold in geological samples combining the fire assay and ultraviolet visible spectrophotometry techniques. *Academia Journal of Scientific Research*, 6(1), 27-33. DOI: 10.15413/ajsr.2017.0112
- Sheng, P. X., Ting, Y. P., Chen, J. P., & Hong, L. (2004). Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: Characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1), 131-141. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.01.036
- Sinaei, M., Loghmani, M., & Bolouki, M. (2018). Application of biomarkers in brown algae (*Cystoseria indica*) to assess heavy metals (Cd, Cu, Zn, Pb, Hg, Ni, Cr) pollution in the northern coasts of the Gulf of Oman. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 164, 675-680. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.08.074
- Souza-de, S. V., & Junqueira, R. G. (2005). A procedure to assess linearity by ordinary least squares method. *Analytica Chimica Acta*, 552(1-2), 25-35. DOI: 10.1016/j.aca.2005.07.043

- Széchy, M., Guedes, P., Baeta-Neves, M., & Oliveira, E. (2012). Verification of *Sargasum natans* (Linnaeus) Gaillon (Heterokontophyta: Phaeophyceae) from the Sargasso Sea off the coast of Brazil, western Atlantic Ocean. *Check List*, 8(4), 638-641. DOI: 10.15560/8.4.638
- Tamayo, A. I., Guas, A. M., Leyte-Vidal, J. J., & Maccini, M. (2014). Analytical method for heavy metal determination in algae and turtle eggs from Guanahacabibes Protected Sea Park. *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 4(4), 145-154.
- Tettey, J. (2010). *Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos*. New York, EUA: Oficina de las Naciones Unidas contra la Droga y el Delito.
- Trica, B., Delattre, C., Gros, F., Ursu, A. V., Dobre, T., Djelveh, G., Michaud, P., & Oancea, F. (2019). Extraction and characterization of alginate from an edible brown seaweed (*Cystoseira barbata*) harvested in the Romanian Black Sea. *Marine Drugs*, 17(7), 405. DOI: 10.3390/md17070405
- Van-Locho, J., Elskens, M., Croux, C., & Beernaert, H. (2002). Linearity of calibration curves: Use and misuse of the correlation coefficient. *Accreditation and Quality Assurance*, 7, 281-285. DOI: 10.1007/s00769-002-0487-6
- Wang, M., Hu, C., Barnes, B. B., Mitchum, G., Lapointe, B., & Montoya, J. P. (2019). The great Atlantic *Sargassum* belt. *Science*, 365(6448), 83-87. DOI: 10.1126/science.aaw7912

Zhao, L., Wang, J., Zhang, P., Gu, Q., & Gao, C. (2018). Absorption of heavy metal ions by alginate. *Bioactive Seaweeds for Food Applications*, 255-268. DOI: 10.1016/B978-0-12-813312-5.00013-3

DOI: 10.24850/j-tyca-2021-03-05

Artículos

Ajuste de la distribución no estacionaria GVE_{11} a través de momentos L

Fitting of the non-stationary distribution GEV_{11} through L moments

Daniel Francisco Campos-Aranda¹

¹ Profesor jubilado de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, México, campos_aranda@hotmail.com

Autor para correspondencia: Daniel Francisco Campos-Aranda, campos_aranda@hotmail.com

Resumen

El dimensionamiento o la revisión hidrológica de las obras hidráulicas y la elaboración de mapas de riesgo por inundación se realizan con base en las llamadas *crecientes de diseño*, que son gastos máximos del río asociados con bajas probabilidades de excedencia. La manera más confiable de estimar tales *predicciones* es a través del Análisis de Frecuencias de Crecientes (AFC), cuya suposición fundamental es que el proceso estocástico bajo estudio es *estacionario*, es decir, que no cambia

con el tiempo. La construcción de embalses pequeños, la urbanización y los cambios de uso del suelo en la cuenca, así como el cambio climático global o regional alteran los procesos hidrológicos y generan registros de crecientes anuales que son *no estacionarios*, al mostrar tendencias y cambio en su variabilidad. Para el AFC de tales registros se ha extendido la teoría de valores extremos, a fin de aplicar su distribución clásica, la General de Valores Extremos (GVE), con parámetros de ubicación (u) y escala (a) variables con el tiempo (t), que se introduce como *covariable*. En este trabajo se expone el método de momentos L para el ajuste del modelo probabilístico GVE₁₁, cuyos parámetros u y a varían linealmente con el tiempo. Se describen tres aplicaciones numéricas. Las conclusiones destacan la sencillez del método expuesto y su importancia en la estimación de las predicciones buscadas en series de datos máximos anuales no estacionarios.

Palabras clave: covariable, momentos L, distribución GVE, error estándar de ajuste, tendencia, regresión lineal, residuales.

Abstract

Hydrological dimensioning or revision of the hydraulic works and the elaboration of flood risk maps, is based on the so-called *design floods*, that are maximum flows of the river associated with low probabilities of exceedance. The most reliable way of estimating such *predictions* is through the Flood Frequency Analysis (FFA), its fundamental assumption is that the stochastic process under study is *stationary*, that is, it does not change with time. Construction of small reservoirs, urbanization and changes in land use in the basin, as well as global or regional climate

change, alter the hydrological processes and generate records of annual flows that are *non-stationary*, showing trends and changes in variability. For the FFA of such registries, the extreme value theory has been extended to apply its classical distribution, the General of Extreme Values (GEV), with parameters of location (u) and scale (a) varying with time (t), introducing it as a *covariate*. In this work the L moments method is presented for the fit of the probabilistic model GVE₁₁ whose parameters u and a vary linearly over time. Three numerical applications are described. Conclusions highlight the simplicity of the exposed method and its importance in the estimation of the sought predictions in non-stationary annual maximum data series.

Keywords: Covariate, L moments, GEV distribution, standard error of fit, trend, linear regression, residuals.

Recibido: 28/08/2019

Aceptado: 11/08/2020

Introducción

La estimación del riesgo de inundaciones de una cierta área y el dimensionamiento hidrológico de las obras hidráulicas, como embalses,

puentes, muros y diques de protección y canalizaciones, se realiza con base en las llamadas *crecientes de diseño*, que son gastos extremos del río asociados con bajas probabilidades de excedencia. La estimación más confiable de las crecientes de diseño se lleva a cabo a través del Análisis de Frecuencias de Crecientes (AFC) del registro o serie disponible de gastos máximos anuales. El AFC asume que el proceso aleatorio que genera tales crecientes es *estacionario* y por ello sus propiedades estadísticas no cambian a lo largo del tiempo (Khaliq, Ouarda, Ondo, Gachon, & Bobée, 2006; El-Adlouni, Ouarda, Zhang, Roy, & Bobée, 2007; El-Adlouni & Ouarda, 2008).

Todos los cambios físicos que ocurren en las cuencas de drenaje, como son la construcción de embalses, la urbanización, la rectificación de cauces, la deforestación y el cambio de uso del suelo, alteran los procesos hidrológicos, dando origen a series o registros de gastos máximos anuales *no estacionarios*, ya que presentan tendencias y cambios en la variabilidad. Aunado a lo anterior, los impactos del cambio climático global pueden exacerbar las alteraciones de los procesos hidrológicos, favoreciendo la formación de series de datos hidrológicos extremos no estacionarias. Desde comienzos de la década de 1990, la no estacionariedad debida a la urbanización y/o al cambio climático fue tomada en cuenta, corrigiendo el registro disponible, aplicando factores de incremento a las predicciones, o bien realizando predicciones en la cuenca rural y luego ajustando los resultados por su grado de urbanización (Jakob, 2013; Prosdocimi, Kjeldsen, & Miller, 2015).

Actualmente, la teoría estadística de valores extremos ha sido extendida a las condiciones no estacionarias para ajustar la distribución

clásica que siguen asintóticamente las series de datos hidrológicos máximos, es decir el modelo probabilístico *General de Valores Extremos* estacionario (GVE_0) con tres parámetros de ajuste (u, a, k). Lo anterior con base en la introducción de las llamadas *covariables*. Una de las más utilizadas es el tiempo (t) en años, a través de la cual se puede tomar en cuenta la tendencia observada en la serie de datos, adoptando variable el parámetro de ubicación (u_t). Cuando la tendencia es lineal, $u_t = \mu_0 + \mu_1 \cdot t$ y entonces se ajusta el modelo GVE_1 de cuatro parámetros de ajuste (μ_0, μ_1, a, k). Si la tendencia es curva, $u_t = \mu_0 + \mu_1 \cdot t + \mu_2 \cdot t^2$ y se aplica el modelo GVE_2 de cinco parámetros de ajuste ($\mu_0, \mu_1, \mu_2, a, k$). En el modelo GVE_{11} tanto el parámetro de ubicación como el de escala ($a_t = \sigma_0 + \sigma_1 \cdot t$) son funciones lineales del tiempo t y entonces se toma en cuenta, además de la tendencia, el cambio a través del tiempo de la variabilidad de la serie (Khaliq *et al.*, 2006; El-Adlouni & Ouarda, 2008; Aissaoui-Fqayeh, El-Adlouni, Ouarda, & St. Hilaire, 2009; Jakob, 2013; Gado & Nguyen 2016).

Khaliq *et al.* (2006), y Meylan, Favre y Musy (2012) han expuesto una revisión de los diversos métodos utilizados en el AFC, en el contexto no estacionario. Tales técnicas incluyen la incorporación de tendencias en los parámetros de la distribución o en los momentos estadísticos, el método del cuantil de la regresión, los procesos de verosimilitud local y el enfoque Bayesiano. En los modelos probabilísticos del primer enfoque, el uso de *covariables* pretende integrar los cambios que han ocurrido en el pasado directamente en las técnicas del AFC, con el objeto de extrapolarlos al futuro. En este contexto, los modelos que usan el tiempo como covariable, caso del aquí expuesto, son simples y útiles para

reproducir el comportamiento no estacionario de un registro de crecientes, pero la aceptación de sus predicciones no es plenamente correcta, ya que como indican López y Francés (2013), las tendencias pueden cambiar en el corto o largo plazos debido a la variabilidad climática o a la intensificación de las actividades humanas.

Debido a lo anterior, en las dos últimas décadas se ha explorado la posibilidad de incorporar índices climáticos como forzamientos externos en los modelos del AFC, asumiendo dependencia lineal o no lineal. Este enfoque ha mostrado que el uso de tales *covariables* conduce a modelos que describen mejor los cambios temporales ocurridos en los registros de crecientes. En realidad, se ha encontrado una teleconexión entre los cambios observados en los regímenes de crecientes y las anomalías en los índices (ENSO: *El Niño-Southern Oscillation*; PDO: *Pacific Decadal Oscillation*, and NAO: *North Atlantic Oscillation*) que describen la evolución temporal de los patrones de circulación atmosférica de baja frecuencia (Khaliq *et al.*, 2006; López-de-la-Cruz & Francés, 2014).

El *objetivo* de este trabajo consistió en exponer la teoría del ajuste de la distribución GVE a las condiciones no estacionarias por medio de la generalización del método de los momentos L, planteada por Gado y Nguyen (2016) para el modelo GVE₁₁. Se exponen y procesan tres series de datos hidrológicos extremos tomadas de la literatura especializada y se discuten sus resultados, destacando la sencillez y utilidad de método de los momentos L para obtener *predicciones* dentro del registro histórico y a futuro, cuando ellas son importantes, debido a la tendencia ascendente de la serie y/o su variabilidad en aumento.

Teoría operativa

Distribución General de Valores Extremos

Los valores extremos anuales son eventos raros que ocurren en la extremidad o cola derecha de la función de distribución de probabilidades (FDP), que es el modelo probabilístico que define el comportamiento de la variable aleatoria hidrológica bajo estudio, como son crecientes y valores máximos de lluvias, temperaturas, vientos y niveles del mar. Los valores extremos se pueden *predecir* con base en la FDP, como el máximo de la variable aleatoria que corresponde a un cierto intervalo *promedio* de recurrencia o periodo de retorno (Tr), cuya probabilidad de excedencia es $p = 1 / Tr$.

La teoría de valores extremos justifica y establece que los datos extremos siguen de manera *asintótica* alguno de los tres tipos de distribuciones denominadas Gumbel, Fréchet o Weibull (Clarke, 1973; Stedinger, Vogel, & Foufoula-Georgiou, 1993; Coles, 2001; Khaliq *et al.*, 2006). Estos tres modelos probabilísticos se pueden representar en uno solo, denominado *distribución General de Valores Extremos* (GVE), cuya aplicación ha sido ampliamente recomendada para modelar gastos

máximos anuales (q) y otros datos extremos (Hosking & Wallis, 1997; Papalexiou & Koutsoyiannis, 2013; Gado & Nguyen, 2016; Stedinger, 2017). La FDP de la GVE con una probabilidad de no excedencia [$F(q)$] es:

$$F(q) = \exp\left\{-\left[1 - \frac{k(q-u)}{\alpha}\right]^{1/k}\right\} \text{ cuando } k \neq 0 \quad (1)$$

En la expresión anterior, u , a y k son los parámetros de ubicación, escala y forma de la distribución GVE. Cuando $k = 0$, se obtiene la distribución Gumbel, que es una línea recta en la papel de probabilidad Gumbel-Powell (Chow, 1964), por lo cual el intervalo de la variable es $-\infty < q < \infty$. Cuando $k > 0$, la distribución es Weibull, que es una curva con concavidad hacia abajo y límite superior, por lo cual $-\infty < q \leq u + a / k$. Por último, si $k < 0$, la distribución es Fréchet, que también es una curva, pero con concavidad hacia arriba y frontera inferior, por lo que $u + a / k \leq q < \infty$. Las *predicciones* buscadas (Q_{Tr}) se obtienen con la solución inversa de la Ecuación (1):

$$Q_{Tr} = u + \frac{\alpha}{k} \{1 - [-\ln(1 - p)]^k\} \text{ cuando } k \neq 0 \quad (2)$$

Momentos L de la muestra de datos

El método de los momentos L es quizás el más simple y se ha convertido en uno de los procedimientos confiables para estimar los parámetros de ajuste de las FDP utilizadas en hidrología. Lo anterior debido a que los momentos L, que son combinaciones lineales (Hosking & Wallis, 1997) de los momentos de probabilidad ponderada (β_r), no son afectados de manera significativa por los valores dispersos (*outliers*) de la muestra. Los primeros tres momentos L de una muestra (l_1, l_2, l_3) y el cociente L de asimetría (t_3) se estiman a través del estimador insesgado (b_r) de los β_r , como sigue:

$$l_1 = b_0 \quad (3)$$

$$l_2 = 2 \cdot b_1 - b_0 \quad (4)$$

$$l_3 = 6 \cdot b_2 - 6 \cdot b_1 + b_0 \quad (5)$$

$$t_3 = l_3/l_2 \quad (6)$$

El estimador insesgado de los β_r es (Hosking & Wallis, 1997):

$$b_r = \frac{1}{n} \sum_{j=r+1}^n \frac{(j-1)(j-2)\cdots(j-r)}{(n-1)(n-2)\cdots(n-r)} q_j \quad (7)$$

donde $r = 0, 1, 2, \dots$ y q_j son los datos de la muestra o serie disponible de tamaño n , ordenados de menor a mayor ($q_1 \leq q_2 \leq \dots \leq q_n$).

Parámetros de ajuste de la distribución GVE estacionaria

Para el modelo GVE_0 con el método de los momentos L se obtienen las ecuaciones siguientes para sus tres parámetros de ajuste (Stedinger *et al.*, 1993; Hosking & Wallis, 1997; Rao & Hamed, 2000; Stedinger, 2017):

$$k \cong 7.8590 \cdot c + 2.9554 \cdot c^2 \quad (8)$$

siendo:

$$c = \frac{2}{3+t_3} - 0.63093 \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{l_2 \cdot k}{(1-2^{-k}) \cdot \Gamma(1+k)} \quad (10)$$

$$u = l_1 - \frac{\alpha}{k} [1 - \Gamma(1+k)] \quad (11)$$

Para la estimación de la función Gamma $\Gamma(\omega)$ se utilizó la fórmula de Stirling (Davis, 1972):

$$\Gamma(\omega) = e^{-\omega} \cdot \omega^{\omega-1/2} \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \left(1 + \frac{1}{12 \cdot \omega} + \frac{1}{288 \cdot \omega^2} - \frac{139}{51840 \cdot \omega^3} - \frac{571}{2488320 \cdot \omega^4} + \dots\right) \quad (12)$$

Planteamiento del análisis no estacionario

Tiene dos suposiciones inherentes. La primera acepta que la no *estacionariedad* de las series hidrológicas de valores anuales extremos es causada por cambios graduales del uso del suelo o por el cambio climático global o de escala regional, generando una alteración ligera de sus parámetros estadísticos. El segundo supuesto acepta que la FDP es independiente del tiempo, entonces la distribución GVE, con parámetros de ajuste variables con el tiempo, es aceptable para modelar datos extremos no estacionarios.

Debido a la no estacionariedad existe gran variabilidad estadística asociada con la muestra o serie disponible de datos anuales extremos y por ello conviene adoptar que la media (μ) y la desviación estándar (σ) son funciones del tiempo. La manera más simple se realiza por medio del modelo probabilístico GVE₁₁ con variaciones lineales, por lo cual $\mu_t = \mu_0 +$

$\mu_1 \cdot t$ y $\ln(\sigma_t) = \sigma_0 + \sigma_1 \cdot t$. En las expresiones anteriores, t es la *covariable* tiempo en años que abarca la serie de datos de tamaño n . El uso de los logaritmos naturales de σ asegura valores positivos del parámetro de escala (α) en la distribución GVE (Gado & Nguyen, 2016). Las expresiones generales de la media y de la desviación estándar del modelo GVE₀, obtenida la segunda a través del segundo momento central, son (Rao & Hamed, 2000):

$$\mu = u + \frac{\alpha}{k} [1 - \Gamma(1 + k)] \quad (13)$$

$$\sigma^2 = \frac{\alpha^2}{k^2} [\Gamma(1 + 2 \cdot k) - \Gamma^2(1 + k)] \quad (14)$$

Ajuste de la distribución GVE₁₁

Como la media y el logaritmo natural de la desviación estándar son funciones lineales del tiempo, primero se introduce la expresión $\mu_t = \mu_0 + \mu_1 \cdot t$ en la Ecuación (13) para despejar la expresión de parámetro de ubicación variable con el tiempo (u_t), en la cual también es variable el parámetro de escala (α_t) y donde FK_1 es el primer factor función del parámetro de forma (k). Tal ecuación es (Gado & Nguyen, 2016):

$$u_t = \mu_0 + \mu_1 \cdot t - \frac{\alpha_t}{k} [1 - \Gamma(1+k)] = \mu_0 + \mu_1 \cdot t - FK_1 \cdot \alpha_t \quad (15)$$

en donde:

$$FK_1 = \frac{1 - \Gamma(1+k)}{k} \quad (16)$$

De la Ecuación (14) se obtiene la expresión de parámetro de escala variable con el tiempo:

$$\alpha_t^2 = \frac{k^2 \cdot \sigma_t^2}{\Gamma(1+2 \cdot k) - \Gamma^2(1+k)} \quad (17)$$

Por lo cual:

$$\alpha_t = FK_2 \cdot \sigma_t = FK_2 \cdot \exp(\sigma_0 + \sigma_1 \cdot t) \quad (18)$$

siendo:

$$FK_2 = \sqrt{\frac{k^2}{\Gamma(1+2 \cdot k) - \Gamma^2(1+k)}} \quad (19)$$

Sustituyendo la Ecuación (18) en la Ecuación (15) se obtiene la expresión final del parámetro de ubicación variable con el tiempo:

$$u_t = \mu_0 + \mu_1 \cdot t - FK_1 \cdot FK_2 \cdot \exp(\sigma_0 + \sigma_1 \cdot t) \quad (20)$$

Las magnitudes μ_0 y μ_1 de la recta que representa la tendencia lineal de la muestra o serie de datos q_t se obtienen con base en las ecuaciones de la recta de regresión lineal de la manera siguiente: se considera que la variable dependiente (y) son los datos hidrológicos máximos anuales q_t y los tiempos o años t son las abscisas (x), en este caso iguales al i -ésimo valor de i . La pendiente (μ_1) de la recta de regresión ajustada por mínimos cuadrados de los residuos y la ordenada al origen (μ_0) se obtienen con las ecuaciones siguientes (Campos-Aranda, 2003):

$$q_t = \mu_0 + \mu_1 \cdot t \quad (21)$$

$$\mu_1 = \frac{\text{cov}(q,t)}{\text{var}(t)} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n q_i i - \bar{q} \cdot \bar{t}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n i^2 - \bar{t}^2} \quad (22)$$

$$\mu_0 = \bar{q} - \mu_1 \cdot \bar{t} \quad (23)$$

En las ecuaciones anteriores, $\bar{q}$ y $\bar{t}$ son las medias aritméticas de la serie de datos y del tiempo. El coeficiente de correlación lineal (r_{xy}) mide el grado de dependencia o asociación entre las variables q y t , y varía de cero a uno, indicando con la unidad la regresión perfecta. Su ecuación es:

$$r_{xy} = \frac{\text{cov}(q,t)}{\sqrt{\text{var}(t) \cdot \text{var}(q)}} \quad (24)$$

siendo:

$$\text{var}(q) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n q_i^2 - \bar{q}^2 \quad (25)$$

Para estimar la tendencia lineal en la desviación estándar (σ_t), primero se obtienen los residuales (ε_t) con la ecuación siguiente (Cunderlik & Burn, 2003; Gado & Nguyen, 2016):

$$\varepsilon_t = q_t - \mu_1 \cdot t \quad (26)$$

Se obtiene su valor medio ($\bar{\varepsilon}$) y se calculan las desviaciones absolutas (da) de los residuales, con la expresión siguiente:

$$\varepsilon_t^{da} = |\varepsilon_t - \bar{\varepsilon}| \quad (27)$$

Se aplican logaritmos naturales a ε_t^{da} y se representan por una línea recta, cuya ecuación es:

$$\ln(\varepsilon_t^{da}) = \sigma_0 + \sigma_1 \cdot t \quad (28)$$

Los valores de σ_1 y σ_0 se calculan con base en las ecuaciones (22) y (23). El grado de asociación entre $\ln(\varepsilon_t^{da})$ y t se estima con la Ecuación (24) y se designa r_y , ya que la serie y es el lado izquierdo de la Ecuación (28). Para obtener la serie estacionaria sin tendencias en la media y en la desviación estándar ($q_e^{\mu,\sigma}$) se aplican las ecuaciones siguientes (Cunderlik & Burn, 2003; Khaliq *et al.*, 2006; Gado & Nguyen, 2016):

$$q_e^{\mu,\sigma} = \varepsilon_t - \sigma_t \text{ si } \varepsilon_t \geq \bar{\varepsilon} \text{ cuando } \sigma_t > 0 \quad (29)$$

$$q_e^{\mu,\sigma} = \varepsilon_t + \sigma_t \text{ si } \varepsilon_t < \bar{\varepsilon} \text{ cuando } \sigma_t > 0 \quad (30)$$

$$q_e^{\mu,\sigma} = \varepsilon_t + \sigma_t \text{ si } \varepsilon_t \geq \bar{\varepsilon} \text{ cuando } \sigma_t < 0 \quad (31)$$

$$q_e^{\mu,\sigma} = \varepsilon_t - \sigma_t \text{ si } \varepsilon_t < \bar{\varepsilon} \text{ cuando } \sigma_t < 0 \quad (32)$$

En las expresiones anteriores, $\sigma_t = \exp(\sigma_0 + \sigma_1 \cdot t)$. Se aplican las ecuaciones (9) y (8) a la serie de $q_e^{\mu,\sigma}$ para estimar el parámetro de forma (k) de la distribución GVE₀ estacionaria. Por último, para realizar las predicciones buscadas se aplica la Ecuación (2), utilizando en ella las expresiones de los parámetros de ubicación y escala variables con el tiempo, ecuaciones (20) y (18), respectivamente.

Error estándar de ajuste

Desde mediados de la década de 1970 se formuló el error estándar de ajuste (*EEA*) como una medida cuantitativa que estima la habilidad descriptiva del modelo probabilístico ajustado (Meylan *et al.*, 2012). El *EEA* permite la comparación objetiva entre las diversas FDP que se prueban o ajustan a una serie o muestra de datos, ya que tiene las unidades de los datos (q_i). Su expresión es la siguiente (Kite, 1977):

$$EEA = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (q_i - \hat{q}_i)^2}{n - npa}} \quad (33)$$

en donde n es el número de datos de la serie disponible; npa , el número de parámetros de ajuste de la FDP que se prueba (cinco para el modelo GVE₁₁); q_i , los datos ordenados de menor a mayor, y $\hat{q}_i$ son los valores estimados con la solución inversa de la FDP (Ecuación (2)), para la probabilidad de no excedencia $P(X \leq x)$ estimada con la fórmula de Weibull (Benson, 1962):

$$P(X \leq x) = \frac{m}{n+1} \quad (34)$$

en la cual m es el número de orden del dato, con 1 para el menor y n para el mayor.

Planteamiento de los análisis probabilísticos

Para que la distribución GVE_{11} sea aplicable al registro no estacionario, su gráfica de valores de los datos (q_i) contra el tiempo (t_i) deberá mostrar tendencia lineal, y variabilidad o desviación estándar que aumenta o disminuye con el tiempo. El cálculo del error estándar de ajuste (EEA) con la Ecuación (33) permite la comparación o confrontación de los diversos modelos no estacionarios probados en la serie que se procesa. Cuando los valores del EEA son similares, se puede adoptar un modelo no estacionario de manera subjetiva, por ejemplo, el que conduce a las predicciones más desfavorables.

Respecto a otras distribuciones no estacionarias, existen varias, por ejemplo la Log-Normal (Vogel, Yaindl, & Walter, 2011; Aissaoui-Fqayeh *et al.*, 2009) y los modelos Logística Generalizada (Kim, Nam, Ahn, Kim, & Heo, 2015) y Pareto Generalizada, que son susceptibles de un tratamiento idéntico al descrito en este trabajo para la distribución GVE, cambiando las ecuaciones (13) y (14) por las correspondientes a estos modelos (Rao & Hamed, 2000). También se pueden usar otras covariables en lugar del tiempo (t), como algunos índices climáticos globales o regionales (López-de-la-Cruz & Francés, 2014; Álvarez-Olguín & Escalante-Sandoval, 2016; Campos-Aranda, 2018a).

Con base en la Ecuación (2) se estiman las *predicciones* con periodos de retorno (Tr) de 2, 10, 25, 50 y 100 años, a través del periodo de registro, aplicando las ecuaciones (20) y (18). La primera predicción corresponde a la *mediana*, ya que su probabilidad de no excedencia ($1-p$) es del 50 % y las cuatro siguientes se calculan para los valores siguientes: 0.90, 0.96, 0.98 y 0.99, respectivamente. Además, en una de las series procesadas se hacen predicciones a futuro, en los años 2025 y 2050. Se considera que extrapolar más de 30 años el comportamiento observado en la tendencia histórica y su variabilidad es extremadamente arriesgado.

Al respecto, se considera mucho más confiable el método de los *momentos L móviles* sugerido por Mudersbach y Jensen (2010), y aplicado por Campos-Aranda (2018b), cuya limitante principal es requerir registros bastante amplios. También se muestran en los gráficos de datos y predicciones las estimaciones de los Tr extremos (2 y 100 años) con el modelo estacionario GVE_0 , las cuales son líneas rectas horizontales punteadas.

Series hidrológicas procesadas

Serie 1: con tendencia descendente y disminución de variabilidad

Este registro fue expuesto por Katz (2013) como ejemplo impresionante de la reducción de la precipitación máxima diaria (*PMD*) del invierno (mayo a octubre), medida en la estación Manjimup del extremo suroeste de Australia. El registro abarca 75 valores anuales (de 1930 a 2004), con tendencia descendente y variabilidad mayor en el inicio del registro. Sus magnitudes aproximadas se exponen en la Tabla 1, ya que fueron leídas de una gráfica de barras y se muestran en la Figura 1.

Tabla 1. Datos máximos anuales por procesar de precipitación máxima diaria (*PMD*, en milímetros) y de gasto (*q*, m³/s) en las estaciones indicadas.

Núm. del dato	(<i>PMD</i>) Est. Manjimup	(<i>q</i>) río Aberjona	(<i>q</i>) Mercer Creek	Núm. del dato	(<i>PMD</i>) Est. Manjimup	(<i>q</i>) río Aberjona	(<i>q</i>) Mercer Creek
1	35.7	9.1	6.8	39	34.7	18.7	5.2
2	49.0	5.9	5.1	40	24.8	39.6	8.9
3	37.8	7.4	6.7	41	33.6	7.1	15.5
4	47.1	6.8	6.2	42	24.8	9.3	17.6
5	84.0	5.0	5.9	43	29.9	24.4	9.1

6	44.9	6.2	5.4	44	28.3	12.7	12.3
7	54.1	9.1	4.8	45	34.8	22.9	11.0
8	45.9	9.1	4.3	16	36.1	8.5	8.6
9	64.8	10.2	6.4	47	34.1	14.7	15.5
10	35.1	3.4	5.4	48	34.9	24.6	18.1
11	52.3	7.1	5.2	49	35.0	8.8	21.3
12	63.9	6.8	7.2	50	30.0	8.8	10.9
13	42.5	6.2	5.0	51	35.0	19.8	13.1
14	31.4	7.1	7.1	52	28.1	13.9	-
15	54.6	13.9	5.3	53	28.0	6.8	-
16	97.5	19.5	5.7	54	51.5	13.9	-
17	49.6	10.8	11.5	55	32.1	15.0	-
18	95.9	4.8	6.9	56	37.0	5.9	-
19	50.0	11.0	9.1	57	24.1	9.1	-
20	42.9	4.8	9.6	58	32.0	34.0	-
21	51.8	5.4	7.8	59	63.7	31.1	-
22	35.6	6.8	7.5	60	33.3	13.3	-
23	37.2	10.8	11.4	61	46.3	11.0	-
24	57.0	22.4	13.3	62	51.8	45.3	-
25	53.9	6.5	14.7	63	37.9	6.8	-
26	54.8	8.8	11.9	64	41.2	8.8	-

27	43.5	2.8	19.0	65	34.1	28.3	-
28	47.0	10.8	17.4	66	35.0	6.5	-
29	36.7	18.4	11.5	67	35.0	36.8	-
30	29.2	13.0	10.0	68	43.4	15.3	-
31	34.3	21.2	23.6	69	36.0	8.2	-
32	48.2	4.0	14.2	70	51.4	-	-
33	50.7	15.6	9.5	71	30.0	-	-
34	37.6	8.5	6.5	72	34.1	-	-
35	42.7	7.4	18.9	73	37.0	-	-
36	31.9	6.5	15.1	74	36.0	-	-
37	38.8	13.0	7.8	75	27.3	-	-
38	29.4	10.2	7.9	-	-	-	-

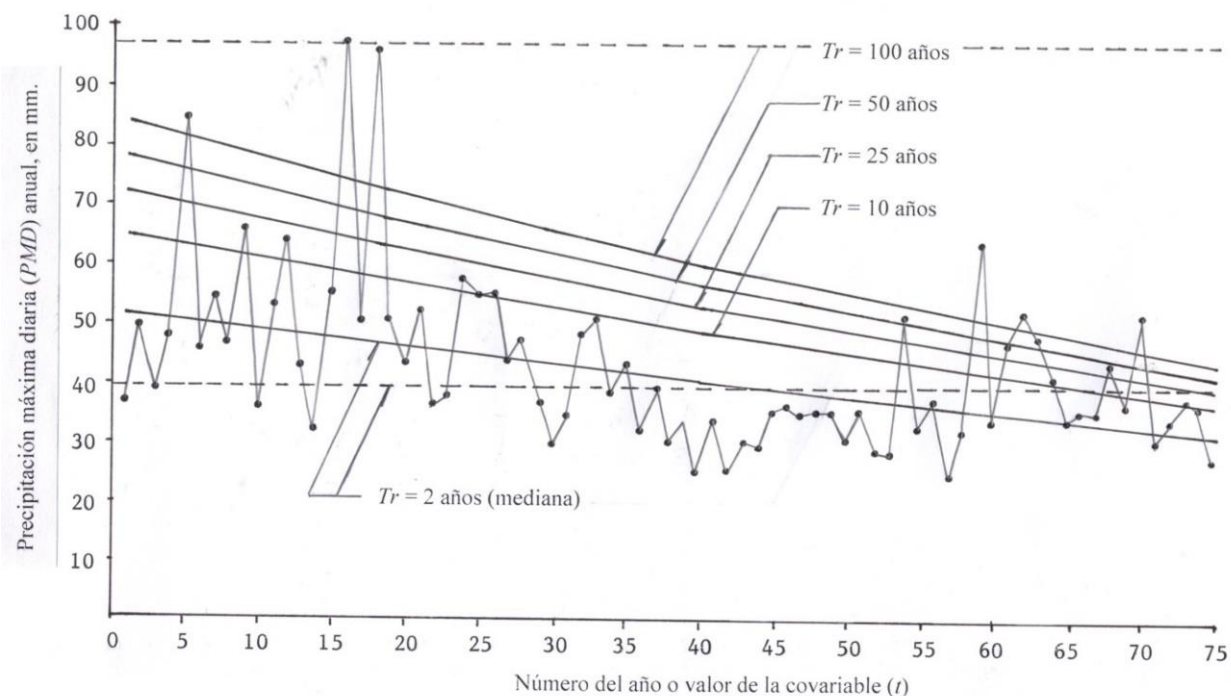


Figura 1. Serie cronológica de los datos (*PMD*) y curvas de predicciones estimadas con la distribución GVE_{11} en la estación pluviométrica Manjimup, Australia.

Serie 2: con tendencia ascendente y variabilidad en aumento

Este registro de gastos máximos anuales fue procesado por Vogel *et al.* (2011), tiene 69 valores en el lapso de 1940 a 2008 y procede de una

estación de aforos localizada en el río Aberjona, justo después de la ciudad de Boston, Massachusetts, EUA, de manera que su cuenca siempre ha estado bajo el impacto en aumento del desarrollo urbano. Sus valores aproximados se muestran en la Tabla 1, ya que fueron leídos en un diagrama de dispersión y se exponen en la Figura 2.

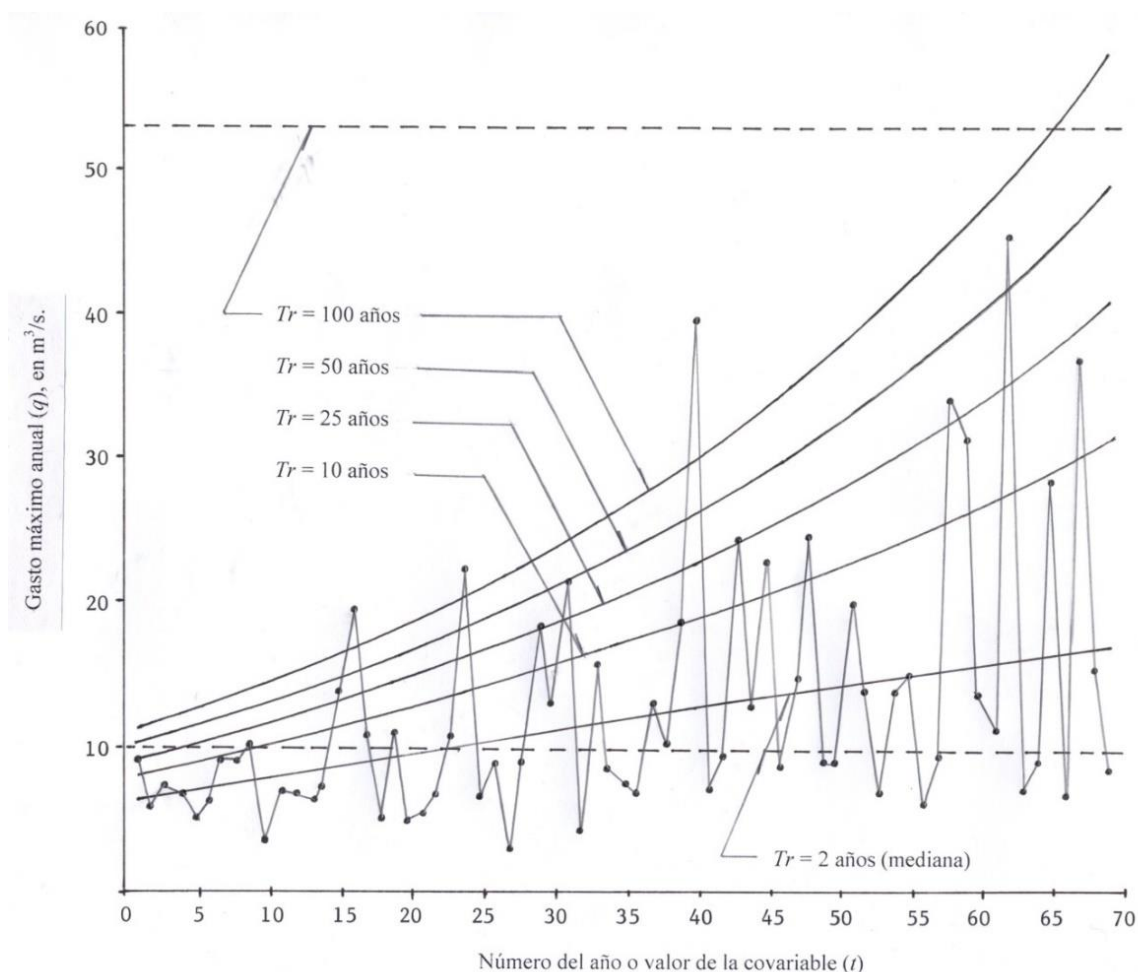


Figura 2. Serie cronológica de los datos (q) y curvas de predicciones estimadas con la distribución GVE_{11} en una estación de aforos del río Aberjona, EUA.

Serie 3: tramo con tendencia ascendente y variabilidad en aumento

Este registro de gastos máximos anuales fue expuesto por Gilleland y Katz (2011), y Katz (2013), y procede de una cuenca en el estado de Washington, EUA, cuya estación de aforos Mercer Creek tiene 51 valores en el periodo de 1956 a 2006. En el intervalo de 15 años entre 1971 y 1985, este registro estuvo influenciado por una urbanización en aumento e intensa. Debido a ello, únicamente tal lapso debe ser considerado no estacionario. Los datos aproximados de tal serie se tienen en la Tabla 1, ya que fueron leídos de una gráfica de barras (Katz, 2013) y se ilustran en la Figura 3.

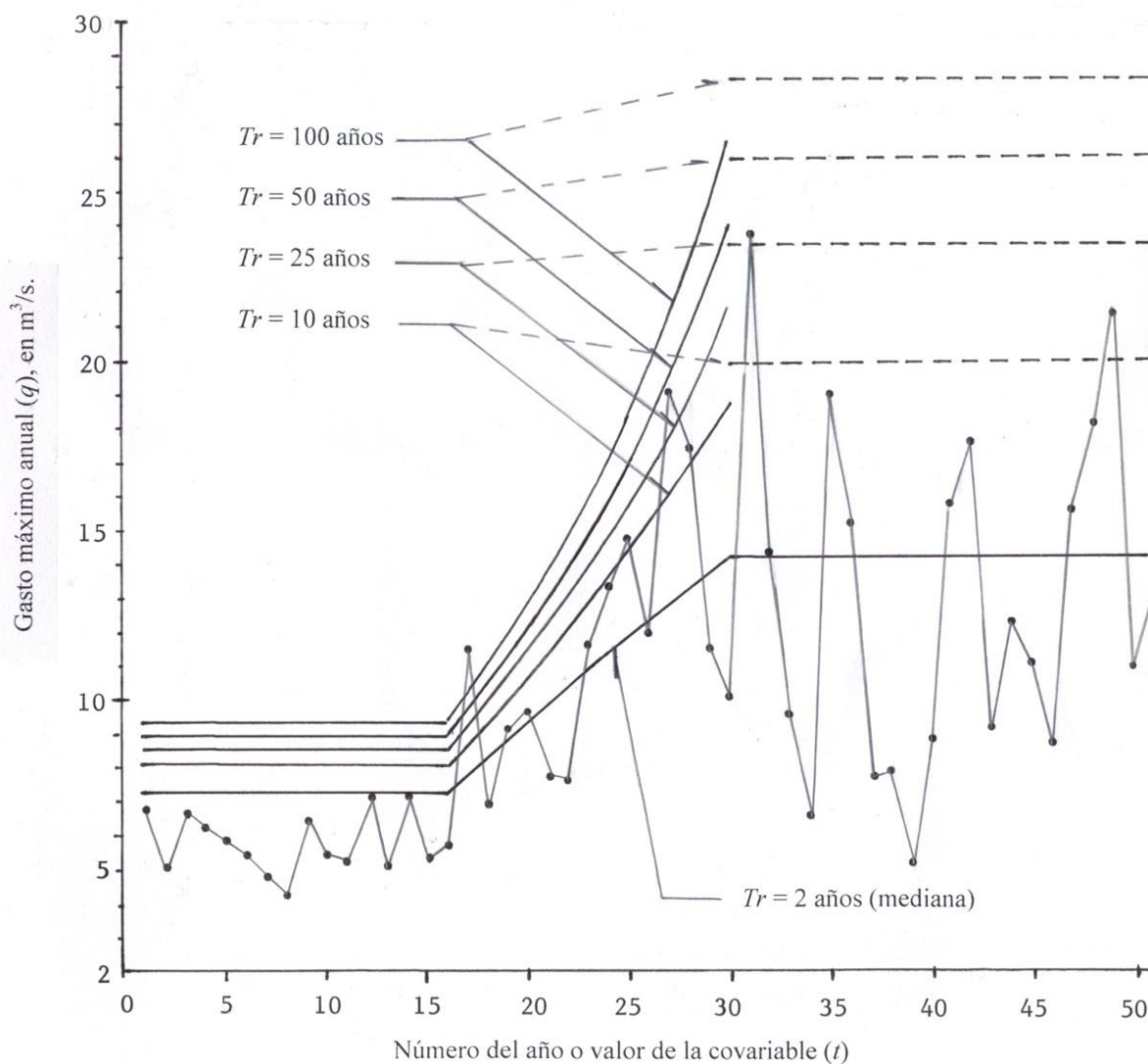


Figura 3. Serie cronológica de los datos (q) y curvas de predicciones estimadas con la distribución GVE_{11} en la estación de aforos Mercer Creek, Washington, EUA.

Descripción de los resultados

Predicciones en la estación Manjimup

La aplicación de las ecuaciones (22) a (25) a los 75 datos de *PMD* de la Tabla 1 condujo a los resultados siguientes: $\mu_0 = \bar{\varepsilon} = 52.8382$, $\mu_1 = -0.2811$, $r_{xy} = -0.4313$, $\sigma_0 = 2.2767$, $\sigma_1 = -0.0132$ y $r_y = -0.2701$. La serie estacionaria $q_e^{\mu, \sigma}$ según las ecuaciones (29) a (32) acepta un modelo GVE_0 con parámetro de forma: $k = -0.0580$.

La Ecuación (2), al utilizar los parámetros de ubicación (ecuación 20) y escala (Ecuación (18)) variables conduce a un error estándar de ajuste (*EEA*) de 15.5 mm. En la Tabla 2 se muestra una parte de las predicciones dentro de registro histórico; a futuro sus predicciones no son importantes debido a la tendencia lineal descendente y a la disminución de la variabilidad. Las predicciones con el modelo estacionario GVE_0 de periodos de retorno 2 y 100 años son 38.7 y 96.6 mm. En la Figura 1 se muestran los datos y las curvas de predicciones descendentes.

Tabla 2. Predicciones (mm) en el periodo histórico en la estación Manjimup con base en la distribución no estacionaria GVE_{11} .

Núm.	Año	Dato	Periodos de retorno en años
------	-----	------	-----------------------------

(t)		(mm)	2	10	25	50	100
1	1930	35.7	50.9	64.4	71.8	77.6	83.5
10	1939	35.1	48.5	60.6	67.1	72.2	77.5
20	1949	42.9	45.9	56.4	62.2	66.7	71.3
30	1959	29.2	43.2	52.5	57.5	61.5	65.5
40	1969	24.8	40.6	48.7	53.1	56.5	60.1
50	1979	30.0	37.9	45.0	48.9	51.9	55.0
60	1989	33.3	35.2	41.4	44.8	47.5	50.2
70	1999	51.4	32.5	37.9	40.9	43.2	45.6
75	2004	27.3	31.1	36.2	39.0	41.2	43.4

Predicciones en el río Aberjona

La aplicación de las ecuaciones (22) a (25) a los 69 gastos máximos anuales (q) de la Tabla 1 condujo a los resultados siguientes: $\mu_0 = \bar{\varepsilon} = 6.1849$, $\mu_1 = 0.1902$, $r_{xy} = 0.4256$, $\sigma_0 = 0.2563$, $\sigma_1 = 0.0304$ y $r_y = 0.5496$. La serie estacionaria $q_e^{\mu, \sigma}$ según las ecuaciones (29) a (32) acepta un modelo GVE₀ con parámetro de forma: $k = -0.1857$; en cambio, la Ecuación (2), al utilizar los parámetros de ubicación (Ecuación (20)) y escala (Ecuación (18)) variables conduce a un error estándar de ajuste

(EEA) de $2.39 \text{ m}^3/\text{s}$. En la Tabla 3 se muestra una parte de las predicciones dentro de registro histórico; a futuro, sus predicciones son importantes debido a la tendencia lineal ascendente y al aumento de variabilidad. Debido a que este registro de 69 datos concluye en el año 2008, entonces el valor del tiempo t en 2025 es 86 y en 2050 es 111. Las predicciones con el modelo estacionario GVE_0 de periodos de retorno de 2 y 100 años son 10.1 y $53.3 \text{ m}^3/\text{s}$, respectivamente. En la Figura 2 se exponen los datos y las curvas de predicciones ascendentes.

Tabla 3. Predicciones (m^3/s) en el periodo histórico y a futuro en el río Aberjona con base en la distribución no estacionaria GVE_{11} .

Núm. (t)	Año	Dato (m^3/s)	Periodos de retorno en años				
			2	10	25	50	100
1	1940	9.1	6.1	7.9	9.1	10.1	11.3
10	1949	3.4	7.7	10.1	11.7	13.0	14.6
20	1959	4.8	9.4	12.7	14.8	16.7	18.8
30	1969	13.0	11.1	15.6	18.5	21.0	23.8
40	1979	39.6	12.8	18.8	22.7	26.1	29.9
50	1989	8.8	14.3	22.5	27.8	32.4	37.6
60	1999	13.3	15.7	26.8	34.0	40.2	47.2
69	2008	8.2	16.8	31.4	40.8	49.0	58.3
86	2025	-	18.4	42.7	58.6	72.4	87.9

111	2050	-	18.4	70.5	104.6	134.0	167.2
-----	------	---	------	------	-------	-------	-------

Predicciones en la estación Mercer Creek

La aplicación de las ecuaciones (22) a (25) a los 15 datos de 1971 a 1985, es decir los datos con números 16 a 30 de la Tabla 1, condujo a los resultados siguientes: $\mu_0 = \bar{\varepsilon} = 6.9048$, $\mu_1 = 0.5311$, $r_{xy} = 0.6299$, $\sigma_0 = -0.7769$, $\sigma_1 = 0.1292$ y $r_y = 0.3835$. La serie estacionaria $q_e^{\mu, \sigma}$ según las ecuaciones (29) a (32) acepta un modelo GVE₀ con parámetro de forma: $k = -0.1451$; en cambio, la Ecuación (2), al utilizar los parámetros de ubicación (Ecuación (20)) y escala (Ecuación (18)) variables conduce a un error estándar de ajuste (EEA) de 0.85 m³/s.

En la Tabla 4 se muestra una parte de las predicciones dentro de registro histórico y en la Figura 3 se ilustran los datos, las curvas ascendentes de predicciones y sus extrapolaciones respectivas.

Tabla 4. Predicciones (m³/s) en el periodo histórico en la estación Mercer Creek con base en la distribución no estacionaria GVE₁₁.

Núm. (t)	Año	Dato (m ³ /s)	Periodos de retorno en años				
			2	10	25	50	100

1	1971	5.7	7.3	8.1	8.5	8.9	9.3
4	1974	9.1	8.9	9.9	10.6	11.2	11.8
7	1977	7.5	10.4	12.0	13.0	13.8	14.7
10	1980	14.7	11.8	14.2	15.7	16.9	18.2
13	1983	17.4	13.3	16.7	18.9	20.7	22.7
15	1985	10.0	14.2	18.7	21.5	23.8	26.3

Para esta serie de datos, las predicciones con el modelo estacionario GVE_0 son de importancia vital para *aprobar* la extrapolación hacia el inicio y el final del registro de las predicciones del modelo GVE_{11} que serán las más críticas (Gilleland & Katz, 2011). Por ello, se realizaron dos ajustes: (1) con el registro inicial estacionario de 15 datos (1956-1970), y (2) con el lapso de 21 valores (1986-2006) que ocurren después del tramo con tendencia y variabilidad en aumento (1971-1985). Las predicciones del primer ajuste fueron 5.7, 7.0, 7.6, 7.9 y 8.2 m^3/s para los periodos de retorno (Tr) de 2, 10, 25, 50 y 100 años, respectivamente, con un $EEA = 0.193 m^3/s$; las predicciones correspondientes al segundo ajuste fueron 12.2, 19.9, 23.4, 25.9 y 28.2 m^3/s , respectivamente, con un $EEA = 0.691 m^3/s$.

Entonces, según resultados de la Tabla 4, todas las predicciones de la GVE_{11} son extrapolables hacia el inicio del registro por ser mayores que las de la GVE_0 . Hacia el final del registro, sólo se extrapola la mediana ($Tr = 2$ años), que es 14.2 m^3/s , debido a las predicciones de los otros Tr ;

son más extremas las obtenidas con la GVE_0 , que las del último renglón de la Tabla 4. Lo anterior se muestra en la Figura 3.

Discusión de los resultados

Desde un punto de vista práctico, las tres aplicaciones numéricas descritas cubren los casos comunes en que resulta *aplicable* el modelo GVE_{11} a registros de datos hidrológicos extremos no estacionarios y que son los siguientes:

1. Series con tendencia y variabilidad descendentes. Se presentan en registros de crecientes cuando se han construido varios embalses pequeños dentro de la cuenca de drenaje. Tal comportamiento también puede estar asociado con el cambio climático global, como en el caso de la estación pluviométrica Manjimup.
2. Registros de crecientes con tendencia ascendente. Por lo general se asocian con cuencas que tienen desarrollo urbano o deforestación intensas, como en el caso de la estación Mercer Creek.

Si ambos procesos ocurren en la cuenca, o se ven acrecentados por los impactos del cambio climático, la variabilidad también aumenta hacia el final de la muestra, como en el caso del río Aberjona.

Las *predicciones*, más allá del registro histórico ($t > n$), asociadas con bajas probabilidades de excedencia (*crecientes de diseño*) carecen de importancia en los registros con tendencia y variabilidad descendentes, ya que son menores en el futuro. Lo contrario ocurre con las series con tendencia ascendente y variabilidad en aumento, pero en ellas es necesario explicar o justificar el origen físico probable de tal comportamiento para aceptar las predicciones a futuro e intentar discernir sobre el alcance real de ellas. Es extremadamente riesgoso aceptar el comportamiento de variabilidad en aumento, cuando, por ejemplo, no se sabe si seguirá el desarrollo urbano en la cuenca de drenaje.

Para ampliar lo anterior, se indica que Meylan *et al.* (2012) han señalado que los diversos enfoques o nuevos métodos del AFC que aceptan la no estacionariedad han generado técnicas que permiten hacer predicciones asociadas con bajas probabilidades de excedencia para afrontar el diseño de las obras hidráulicas. Sin embargo, existe la necesidad imperiosa de remplazar el concepto de periodo de retorno (Tr , en años), para adecuarlo al contexto de la no estacionariedad. Lo anterior debido a que el Tr está definido con el intervalo de recurrencia promedio, medido a lo largo de un gran número de ocurrencias. Como ahora, en la no estacionariedad, la media cambia a través del tiempo, el concepto de Tr carece de sentido. Detalles y soluciones al respecto se han propuesto en las referencias de Sivapalan y Samuel (2009); Salas y Obeysekera (2014); Serinaldi (2015), y Salas, Obeysekera y Vogel (2018).

Conclusiones

Los análisis de frecuencias de crecientes (AFC) en registros no estacionarios que muestran tendencia y/o variabilidad no constante serán, en el futuro inmediato, cada vez más comunes debido al aumento de la demanda de agua potable y de alimentos, así como a los impactos del cambio climático y del desarrollo urbano. Un enfoque simple y sin dificultades computacionales que permite realizar el AFC en tales registros se basa en la extensión de la teoría de valores extremos a través del ajuste con momentos L , de la distribución no estacionaria GVE_{11} con parámetro de ubicación y escala variables linealmente con el tiempo que se introduce como *covariable*. Por lo anterior, el modelo GVE_{11} resulta adecuado cuando la serie de datos hidrológicos extremos presenta tendencia, y aumento o disminución de variabilidad que pueden ser aceptadas lineales.

Con base en los resultados de las tres aplicaciones numéricas en registros no estacionarios se observa la simplicidad del método expuesto, además de la facilidad para obtener las *predicciones* asociadas con probabilidades de no excedencia. El contraste gráfico es básico para validar la habilidad descriptiva de las predicciones dentro del registro histórico y en el futuro cercano. Los resultados numéricos del error estándar de ajuste permitirán el contraste y la aceptación de otros modelos probabilísticos no estacionarios. La aplicación del modelo

probabilístico GVE₁₁ a otros datos hidrológicos extremos, como vientos, temperaturas, sequías y niveles del mar, es plenamente factible.

Agradecimientos

Se agradecen las correcciones sugeridas por los tres árbitros anónimos A, C y E, las cuales permitieron ampliar los conceptos relativos a la no estacionariedad y las covariables, además de ubicar el tipo de método expuesto y sus ventajas, entre los disponibles para realizar los AFC no estacionarios.

Referencias

- Aissaoui-Fqayeh, I., El-Adlouni, S., Ouarda, T. B. M. J., & St.-Hilaire, A. (2009). Développement du modèle log-normal non-stationnaire et comparaison avec le modèle GEV non-stationnaire. *Hydrological Science Journal*, 54(6), 141-1156.
- Álvarez-Olguín, G., & Escalante-Sandoval, C. A. (2016). Análisis de frecuencias no estacionario de series de lluvia anual. *Tecnología y ciencias de agua*, 7(1), 71-88.
- Benson, M. A. (1962). Plotting positions and economics of engineering planning. *Journal of Hydraulics Division*, 88(6), 57-71.
- Campos-Aranda, D. F. (2003). Capítulo 5: Ajuste de Curvas. En: *Introducción a los métodos numéricos: Software en Basic y aplicaciones en hidrología superficial* (pp. 93-127). San Luis Potosí, México: Editorial Universitaria Potosina.

- Campos-Aranda, D. F. (2018a). Ajuste con momentos L de las distribuciones GVE, LOG y PAG no estacionarias en su parámetro de ubicación, aplicado a datos hidrológicos extremos. *Agrociencia*, 52(2), 169-189.
- Campos-Aranda, D. F. (2018b). Ajuste con momentos L móviles de la distribución GVE con parámetros variables de ubicación y escala. *Agrociencia*, 52(7), 933-950.
- Chow, V. T. (1964). Statistical and probability analysis of hydrologic data. Frequency analysis. In: Chow, V. T. (ed.). *Handbook of applied hydrology* (pp. 8.1-8.42). New York, USA: McGraw-Hill Book Co.
- Clarke, R. T. (1973). Chapter 5: The estimation of floods with given return period. In: *Mathematical models in hydrology* (pp. 130-146) (Irrigation and Drainage Paper 19). Rome, Italy: FAO.
- Coles, S. (2001). Chapter 3: Classical Extreme Value Theory and Models. In: *An introduction to statistical modeling of extreme values* (pp. 45-73). London, UK: Springer-Verlag.
- Cunderlik, J. M., & Burn, D. H. (2003). Non-stationary pooled flood frequency analysis. *Journal of Hydrology*, 276(1-4), 210-223.
- Davis, P. J. (1972). Gamma function and related functions. In: Abramowitz, M., & Stegun, I. A. (eds.). *Handbook of mathematical functions* (pp. 253-296). New York, USA: Dover Publications.
- El-Adlouni, S., Ouarda, T. B. M. J., Zhang, X., Roy, R., & Bobée, B. (2007). Generalized maximum likelihood estimators for the nonstationary generalized extreme value model. *Water Resources Research*, 43(3), 1-13.

- El-Adlouni, S., & Ouarda, T. B. M. J. (2008). Comparaison des méthodes d'estimation des paramètres du modèle GEV non stationnaire. *Revue des Sciences de L'Eau*, 21(1), 35-50.
- Gado, T. A., & Nguyen, V. T. V. (2016). An at-site flood estimation in the context of non-stationarity. I: A simulation study. *Journal of Hydrology*, 535, 710-721.
- Gilleland, E., & Katz, R. W. (2011). New software to analyze how extremes change over time. *Eos*, 92(2), 13-14.
- Hosking, J. R., & Wallis, J. R. (1997). Chapter 2: L-moments. Regional frequency analysis and Appendix: L-moments for some specific distributions. In: *An approach based on L-moments* (pp. 14-43, 191-209). Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Jakob, D. (2013). Non-stationarity in extremes and engineering design. In: AghaKouchak, A., Easterling, D., Hsu, K., Schubert, S., & Sorooshian, S. (eds.). *Extremes in a changing climate* (pp. 363-417). Dordrecht, The Netherlands: Springer.
- Katz, R. W. (2013). Statistical methods for non-stationary extremes. In: AghaKouchak, A., Easterling, D., Hsu, K., Schubert, S., & Sorooshian, S. (eds.). *Extremes in a changing climate* (pp. 15-37). Dordrecht, The Netherlands: Springer.
- Khaliq, M. N., Ouarda, T. B. M. J., Ondo, J. C., Gachon, P., & Bobée, B. (2006). Frequency analysis of a sequence of dependent and/or non-stationary hydro-meteorological observations: A review. *Journal of Hydrology*, 329(3-4), 534-552.

- Kim, S., Nam, W., Ahn, H., Kim, T., & Heo, J. H. (2015). Comparison of nonstationary generalized logistic models based on Monte Carlo simulation. *Proceedings of the IAHS* (pp. 65-68) (No. 371). 22 June to 2 July, Prague, Czech Republic.
- Kite, G. W. (1977). Chapter 12: Comparison of frequency distributions. In: *Frequency and risk analyses in hydrology* (pp. 156-168). Fort Collins, USA: Water Resources Publications.
- López, J., & Francés, F. (2013). Non-stationary flood frequency analysis in continental Spanish rivers, using climate and reservoir indices as external covariates. *Hydrology and Earth System Sciences*, 17(8), 3189-3203.
- López-de-la-Cruz, J., & Francés, F. (2014). La variabilidad climática de baja frecuencia en la modelación no estacionaria de los regímenes de las crecidas en las regiones hidrológicas Sinaloa y Presidio-San Pedro. *Tecnología y ciencias del agua*, 5(4), 79-101.
- Meylan, P., Favre, A. C., & Musy, A. (2012). Chapter 6: Validation of the model. Chapter 9: Perspectives. In: *Predictive hydrology. A frequency analysis approach*. (pp. 103-117, pp. 161-187). Boca Raton, USA: CRC Press.
- Mudersbach, C., & Jensen, J. (2010). Nonstationary extreme value analysis of annual maximum water levels for designing coastal structures on the German North Sea coastline. *Journal of Flood Risk Management*, 3(1), 52-62.

- Papalexiou, S. M., & Koutsoyiannis, D. (2013). Battle of extreme value distributions: A global survey on extreme daily rainfall. *Water Resources Research*, 49(1), 187-201.
- Prosdocimi, I., Kjeldsen, T. R., & Miller, J. D. (2015). Detection and attribution of urbanization effect on flood extremes using nonstationary flood frequency models. *Water Resources Research*, 51(6), 4244-4262.
- Rao, A. R., & Hamed, K. H. (2000). Chapter 7: Extreme Value Distributions. In: *Flood frequency analysis* (pp. 207-257). Boca Raton, USA: CRC Press.
- Salas, J. D., & Obeysekera, J. (2014). Revisiting the concepts of return period and risk for nonstationary hydrology extreme events. *Journal of Hydrologic Engineering*, 19(3), 554-568.
- Salas, J. D., Obeysekera, J., & Vogel, R. M. (2018). Techniques for assessing water infrastructure for nonstationary extreme events: A review. *Hydrological Sciences Journal*, 63(3), 325-352.
- Serinaldi, F. (2015). Dismissing return periods! *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 29(4), 1179-1189.
- Sivapalan, M., & Samuel, J. M. (2009). Transcending limitations of stationary and the return period: Process-based approach to flood estimation and risk. *Hydrological Processes*, 23(11), 1671-1675.
- Stedinger, J. R. (2017). Chapter 76. Flood frequency analysis. In: Singh, V. P. (ed.). *Handbook of applied hydrology*, 2nd ed. (pp. 76.1-76.8). New York, USA: McGraw-Hill Education.

- Stedinger, J. R., Vogel, R. M., & Foufoula-Georgiou, E. (1993). Frequency analysis of extreme events. In: Maidment, D. R. (ed.). *Handbook of Hydrology* (pp. 18.1-18.66) New York, USA: McGraw-Hill, Inc.
- Vogel, R. M., Yaindl, C., & Walter, M. (2011). Nonstationarity: Flood magnification and recurrence reduction factors in the United States. *Journal of the America Water Resources Association*, 47(3), 464-474.

DOI: 10.24850/j-tyca-2021-03-06

Artículos

Tensiones en la gobernanza desde abajo: sistemas independientes de agua en el municipio de Huajuapán de León, Oaxaca, México

Tensions in governance from below: Independent water systems in the municipality of Huajuapán de León, Oaxaca, Mexico

Hugo Morales-Juárez¹, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0710-1202>

Elia María del Carmen Méndez-García², ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2256-4731>

¹Instituto Politécnico Nacional, Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca (IPN, CIIDIR-Oaxaca), Oaxaca, México, hugomoralesjuarez@gmail.com

²Instituto Politécnico Nacional, Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca (IPN CIIDIR-Oaxaca), México, mendezeli@hotmail.com

Autora para correspondencia: Elia María del Carmen Méndez-García, mendezeli@hotmail.com

Resumen

El objetivo de esta investigación es analizar las tensiones que enfrentan los sistemas independientes de agua (SIAs) en Huajuapán de León, Oaxaca, México, a través del marco analítico de la gobernanza (MAG). Con una metodología cualitativa se estudiaron cuatro casos con un total de veinte entrevistas en profundidad a representantes de comités ciudadanos y autoridades municipales encargadas de la gestión hídrica. Los resultados señalan que los SIAs son instituciones establecidas y administradas por sus propios usuarios, que han consolidado y sostenido la gestión local del agua; no obstante, se detectaron tres tensiones principales que enfrentan: la primera, por el pago de la electricidad necesaria para la extracción y el mantenimiento del sistema de suministro; la segunda, por la cobertura y ampliación de la infraestructura a causa de la creciente urbanización; y la tercera, por la defensa del control del agua con respecto al organismo operador municipal. Se concluye que los SIAs representan una alternativa en el manejo del agua dentro del municipio que deben ser considerados en la normatividad hídrica para el resguardo y aprovechamiento del agua. Estas experiencias permiten distinguir un tipo de gobernanza desde abajo, en que se gestan formas organizativas que aparte de resolver el acceso local al agua, exponen formas en que cuidan y defienden el agua para la reproducción de la vida en su comunidad.

Palabras clave: sistemas independientes de agua, gobernanza desde abajo, tensiones, gestión del agua, suministro, saneamiento.

Abstract

The objective of this research is to analyze the tensions faced by the Independent Water Systems (SIAs) in Huajuapán de León, Oaxaca, Mexico, through the Analytical Framework of Governance (MAG). Using a qualitative methodology, four cases were studied with a total of twenty in-depth interviews with representatives of citizen committees and municipal authorities in charge of water management. The results indicate that the SIAs are institutions established and managed by their own users, who have consolidated and sustained local water management. However, three main tensions that the systems face were detected: first, due to the payment of the electricity necessary for the removal and maintenance of the supply system; second, due to the coverage and expansion of infrastructure due to increasing urbanization; and third, due to the defense of water control with respect to the municipal operating agency. It is concluded that the SIAs represent an alternative in water management within the municipality which must be considered in the water regulations for the protection and use of it. These experiences allow us to distinguish a type of governance from below, in which organizational forms are developed that, besides solving local access to water, demonstrate ways in which they care for and defend water for the maintenance of life in their community.

Keywords: Independent water systems, governance from below, tensions, water management, supply, sanitation.

Recibido 18/05/2020

Aceptado 12/08/2020

Introducción

En la actualidad, la gobernanza del agua en México es un concepto que se utiliza como herramienta política, que busca transformar la relación entre el gobierno y sociedad a través de la adopción de políticas internacionales, como la gestión integrada de los recursos hídricos (GIRH), que bajo la apariencia de solucionar los problemas del agua, puede esconder una perversa manera de legitimar el despojo de agua para beneficio del mercado y no de la sociedad. Desde esta perspectiva, la gobernanza adquiere un enfoque desde arriba, donde el gobierno establece los mecanismos de acción para involucrar a la ciudadanía en la toma de decisiones políticas, que superponen los intereses de los sectores productivos y del mercado sobre el derecho humano al agua (Tagle-Zamora, Caldera-Ortega, & Fuente-Carrasco, 2019). Sin embargo, existen experiencias de otro tipo de gobernanza, desde abajo, como los

sistemas independientes de agua (SIAs), que son organizaciones sociales que suministran el servicio de agua a través de una red de infraestructura hídrica local autogestionada, y que se han provisto de normas operativas internas para su gestión. No obstante, estas instituciones locales no tienen reconocimiento en la normatividad hídrica nacional.

Los SIAs operan en regímenes comunitarios que se autoabastecen de agua y por tanto son un fenómeno social concreto, que nos ayuda a comprender el ejercicio de la gobernanza local. En la actualidad, los SIAs mantienen una disputa por el control del agua en su localidad; se niegan a ceder su mando y administración al gobierno municipal, de manera que existen tensiones que son necesarias analizar para comprender los conflictos que se desarrollan dentro de la escala municipal.

Dentro de los municipios, los SIAs son una alternativa viable para el suministro del agua en las colonias urbanas o comunidades rurales, a veces la única disponible para acceder al agua (Palerm-Viqueira & Martínez-Saldaña, 2013). A diferencia de los sistemas operadores de agua municipal (SOAM), los SIAs pueden proveer un beneficio adicional, en calidad y cantidad de agua, en las comunidades donde operan (Gumeta-Gómez, Durán, & Bray, 2016; Galindo & Palerm, 2016). Sin embargo, este tipo de gobernanza local no está reconocido dentro de la participación oficial en la Ley de Aguas Nacionales (LAN).

A pesar de los beneficios documentados en este tipo de organización, existen presiones que enfrentan en el ejercicio de la gobernanza local. De aquí que el objetivo de este trabajo es analizar las tensiones de cuatro SIAs en el municipio de Huajuapán de León, Oaxaca.

Las preguntas de investigación planteadas son: ¿cuáles son los procesos de gobernanza que han gestado los SIAs?, ¿qué alcances han logrado?, y ¿qué dificultades enfrentan los SIAs, respecto al manejo y control del agua en su localidad?

El documento se organiza en cuatro apartados. El primero analiza la gestión del agua en México por medio de la LAN, bajo una perspectiva crítica hacia la GIRH como un instrumento institucionalizado de una gobernanza normativa, para proponer la distinción entre dos perspectivas de gobernanza: desde arriba y desde abajo, que nos permite evidenciar los límites del manejo del agua por cuencas e incorporar al debate los aportes de la gobernanza local impulsada por la sociedad y desde abajo. En el segundo apartado se expone el diseño metodológico cualitativo para identificar los procesos de gobernanza a través del marco analítico de la gobernanza (MAG). El tercer apartado muestra los resultados y las discusiones respecto a tres tensiones fundamentales que enfrentan los sistemas locales. Finalmente, el cuarto apartado presenta las conclusiones para contribuir en la discusión de la relevancia de los SIAs en la defensa del agua.

La gestión del agua en México: una aproximación a la gobernanza desde arriba y desde abajo

En México, la Comisión Nacional del Agua (Conagua) gestiona el recurso hídrico en dos ámbitos de atribución geográfica: nacional y regional. En el nacional, la autoridad regula el agua, en cantidad y calidad por medio de asignaciones, y a través de una desagregación estatal y municipal. En lo regional, administra el agua por medio de concesiones y a través de organismos de cuenca distribuidos en 13 regiones hidrológico-administrativas (RHA).

De acuerdo con el *Diario Oficial de la Federación* (DOF, 2010), la Conagua acata el Acuerdo de Circunscripción Territorial de los Organismos de Cuenca (ACTOC). Este acuerdo establece que cada RHA debe respetar los límites territoriales de los municipios para poder gestionar y administrar el agua de forma adecuada entre municipio y cuenca. Por tanto, las RHA se establecieron conforme a la delimitación de las 757 cuencas hidrológicas y los 2 466 municipios del país (Conagua, 2018). Es importante señalar que a pesar de este acuerdo no se han realizado avances sustanciales en la coordinación entre municipio y cuenca, pues en la mayoría de las veces, los municipios o los usuarios de cuencas no acatan las disposiciones que indica la LAN respecto al uso consuntivo del agua (Barkin, 2006).

Para coordinar a los usuarios de cuencas, la LAN promueve un tipo de gobernanza prescriptiva, que busca incluir la participación social en el agua por medio de la GIRH. Sin embargo, este tipo de gobernanza se realiza desde una perspectiva desde arriba y a gran escala (nacional, estatal y municipal), sin considerar las acciones sociales que se realizan

desde abajo y en una escala local, como los SIAs (Galindo & Palerm, 2016).

La GIRH en la gobernanza desde arriba

La GIRH tiene su origen en políticas internacionales, que se han fomentado a partir de las diferentes declaraciones, conferencias, foros y reuniones mundiales sobre el agua, donde se señala que la crisis del agua es un problema de gobernanza (UNESCO, 2006). Como instrumento institucionalizado desde arriba, la GIRH representa un tipo de gobernanza impulsada desde esferas internacionales, como la Asociación Mundial del Agua (GWP por sus siglas en inglés). La GIRH tiene el propósito de impulsar un desarrollo económico sin afectar el equilibrio de los ecosistemas del planeta (WWAP, 2015). En consecuencia, en la política hídrica en México se desarrolló un proceso para transitar hacia la GIRH e incluir el enfoque de gobernanza de arriba hacia abajo.

Esta transición empezó con la publicación de la LAN en 1992 (DOF, 1992), y su reforma en 2004, con lo cual se buscó implementar procesos de liberalización y privatización de los recursos hídricos (DOF, 1992). Además, esta ley propuso la gestión integral del agua a través de cuencas

hídricas por medio de instituciones no formales, pero reconocidas, como consejos, comités y comisiones de cuencas (Conagua, 2007). Por tanto, estas instancias se proponen como espacios de participación ciudadana para la toma de decisiones. Con tales disposiciones, la LAN incorporó el enfoque de gobernanza; sin embargo, este aspecto ha sido muy criticado en la investigación académica (Mussetta, 2009; Murillo, 2012).

Aboites-Aguilar (2009) y Mussetta (2009) mencionan que entre 1980 hasta casi 2010 se inició un proceso de transición en la política hídrica en México. El Estado tuvo potestad y autoridad exclusiva del agua conocida como “Agua de la nación” o “Leviatán hidráulico” hacia una nueva fase en su manejo, llamada gobernanza del agua. Desde 2004, con la reforma de la LAN y por medio de la GIRH, los organismos de cuenca son las unidades básicas de operación técnica, administrativa y jurídica que rigen el manejo del agua (Conagua, 2007). Con un sentido mercantil-ambiental, la GIRH autoriza la intervención de usuarios oficiales e inversionistas privados, aun por encima de la administración política-administrativa de los estados y municipios.

Murillo (2012) afirma que la gobernanza del agua por medio de la GIRH justifica un modelo de “cinismo hidráulico en México”, ya que sus métodos de inclusión están organizados para anular las diversas opiniones políticas. Por estos motivos existe un creciente interés en investigar la verdadera participación social en la gestión del agua a través de la gobernanza real (Mussetta, 2009; Domínguez-Serrano, 2011; Murillo, 2012; Pacheco-Vega, 2014; Martínez & Espejel, 2015).

En esta nueva fase se advierte que la incorporación de la gobernanza en la política hídrica en México adquiere un enfoque netamente desde arriba, es decir, la participación ciudadana se entiende y opera a través de consejos de cuencas conformados por los tres ámbitos de gobierno, la sociedad organizada y “los usuarios legalmente reconocidos” (Figura 1). Pero, ¿qué significa este reconocimiento legal? En realidad, este rasgo opera como un dispositivo excluyente. Sólo los actores que logren registrar su personalidad jurídica y pasar por el proceso burocrático consecuente tendrán la prerrogativa de la voz y participación. Desde esta perspectiva, cabe preguntarnos, ¿y los de abajo?, ¿qué sucede con los ciudadanos y usuarios comunes del servicio público de agua doméstica?

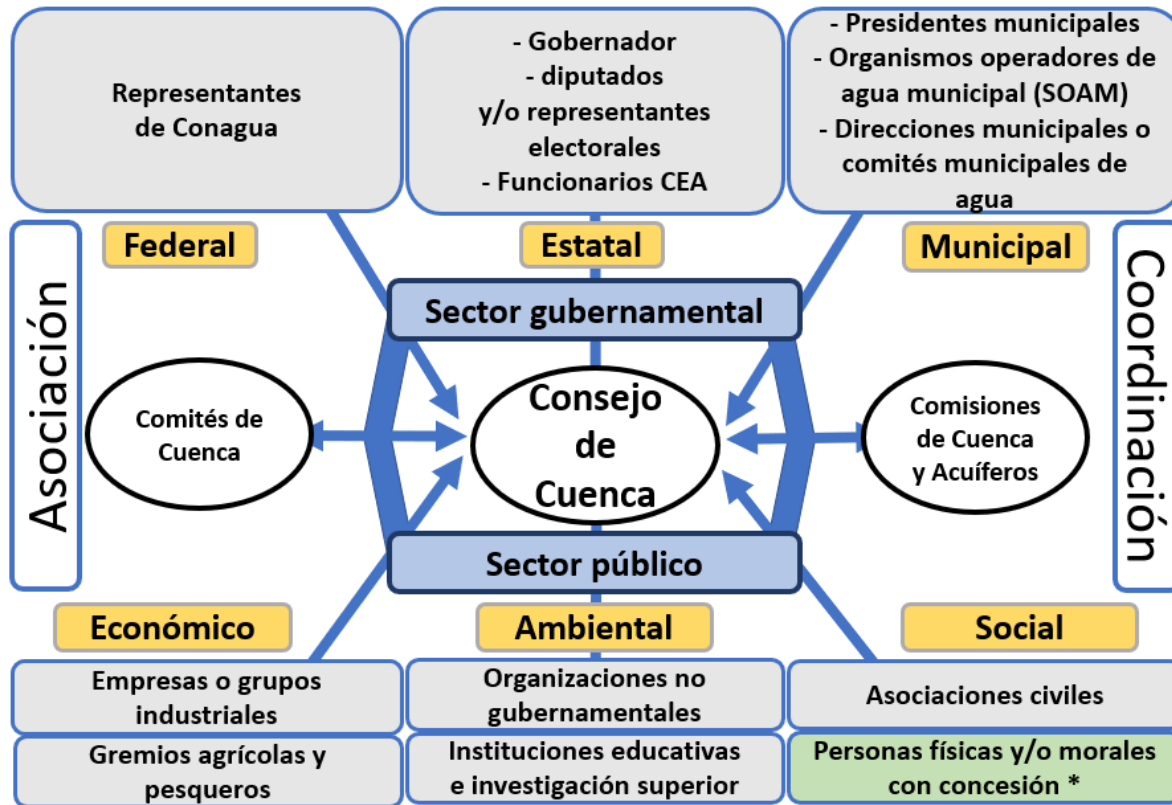


Figura 1. Integrantes de los Consejos y Organismos de Cuenca. *Los SIAs pueden entrar en esta categoría, pero en la realidad no son considerados dentro del Consejo de Cuenca, debido a que su funcionamiento genera tensiones con los SOAM en el ámbito municipal.

En la política hídrica mexicana, la GIRH se ha implementado de forma normativa; se prescribe cómo debe ser la participación de la sociedad. Por tanto, al analizar su aplicación, se advierte una distinción entre la gobernanza institucional (normativa) y la gobernanza real (social).

La gobernanza, en sentido normativo, pretende prescribir una situación social, señalada como un discurso del "deber ser". En el caso hídrico, la GIRH adquiere un carácter de buena gobernanza del agua. Persigue que el gobierno, y los diversos agentes sociales y económicos intervengan en el manejo del agua a través de una corresponsabilidad en la gestión del agua. Por tanto, este tipo de gobernanza procura normar una forma de gobierno horizontal, caracterizada por la cooperación de actores no gubernamentales en el proceso de toma de decisiones (Aguilar-Villanueva, 2006).

De acuerdo con este enfoque, la GIRH norma un progreso coordinado del agua a través de tres dimensiones: económica, social y ambiental. Por tal razón, como proyecto político normativo, la GIRH pretende fomentar una intervención gubernamental que combine la participación social, con eficiencia y justicia, sin privilegios ni corrupción (Domínguez-Serrano, 2011).

El en mundo se reconoce que su implementación ha llevado a tener avances en la integración político-pública de los recursos hídricos, sin embargo la ONU menciona que ha predominado más el aspecto económico que el social y ambiental (Connor, 2015). Por ello, la gobernanza normativa, a través de la GIRH, no se ha podido consolidar en los países donde se ha implementado. En el ámbito nacional se cuestiona su aplicación en la gestión hídrica mexicana, pues en la LAN ha predominado el uso económico del agua, a través de la apertura a macroproyectos mercantiles, donde las empresas transnacionales, de agroindustria y mineras han acaparado las reservas de agua (Murillo, 2012).

La academia mexicana ha puesto en evidencia diversas tensiones generadas por la aplicación de la GIRH, donde la gobernanza ha servido como bandera para promover que sea el mercado el que controle la normatividad del recurso hídrico (Castro, Kloster, & Torregrosa, 2004; Mussetta, 2009; Murillo, 2012; Rivera & Aguilar, 2015). Incluso Aboites-Aguilar (2009) advierte que la gobernanza fomenta un reformismo, en aras de que intereses mercantiles privaticen este recurso en detrimento de la sociedad y el ambiente.

La ambigüedad de la LAN y la GIRH es un factor que genera tensiones respecto a la pertenencia del agua, que de acuerdo con la LAN es de la nación. Barkin (2006) menciona que existe una ambivalencia en las leyes hídricas: por un lado, la GIRH otorga concesiones y permite tener el control del agua a grandes empresas consumidoras; mientras que por el otro, el agua de esa misma cuenca se utiliza en actividades agrícolas o de servicio público, como en el caso de los SIAs. Esta indeterminación legal provoca muchas tensiones ya sean en el ámbito gubernamental o en el social. Por lo tanto, el servicio público del agua presenta disputas por el control y manejo del agua entre gobiernos locales, municipales y estatales.

Un ejemplo reciente es la publicación de los 10 decretos del agua en el DOF (2018), que levantan las vedas de las aguas nacionales en las cuencas hidrológicas para favorecer la gran demanda de agua que requieren los usos productivos de la industria, descuidando su manejo y uso social dentro de los municipios. De acuerdo con Tagle-Zamora, Caldera-Ortega y Fuente-Carrasco (2019), los 10 decretos representan el inicio de un proceso de privatización y mercantilización, que emplea como

estandarte la gobernanza —desde arriba— bajo un discurso de inclusión social que en nada o poco considera a los usuarios y ciudadanos de localidades urbanas y rurales, que pueden verse afectados por las privatizaciones que sólo benefician a empresarios o a poderosas agroindustrias.

Desde esta perspectiva, la principal crítica hacia la GIRH es que no representa ni se adecua a la participación real que existe, ya que su apertura social es limitada, con una distinción sesgada de usuarios formalmente reconocidos. La participación a través de la GIRH privilegia a ciertos tipos de actores, que no aseguran una pluralidad en la representación social. Por tanto, conviene hacerse la siguiente pregunta: ¿la gestión hídrica por medio de la GIRH invisibiliza la participación social por el agua dentro del entorno local? Por tal razón, este estudio busca poner a debate qué tipo de gobernanza representan los sistemas locales que han sido conformados a partir de la organización ciudadana para el uso doméstico y público del agua.

Actualmente, la participación social en la GIRH sólo se queda en el discurso, pues la intervención en estas instancias construidas desde arriba es muy limitada para la integración ciudadana, dado que los órganos de participación sólo se conforman por representantes de los tres órdenes de gobierno, sociedad civil y líderes de gremios sociales. Por dicha situación, recuperamos la distinción entre este enfoque desde arriba de la gobernanza y otro desde abajo (Tagle-Zamora *et al.*, 2019), para analizarla desde la comprensión de procesos organizativos de los SIAs, los cuales permiten dotarse de un suministro de agua, superponen el aspecto social al mercantil y presentan tensiones tanto internas a la

organización como externas con respecto al servicio público del agua ofrecido por el gobierno municipal.

Un organismo de cuenca se estructura por medio de consejos de cuenca, que se integran por diferentes actores para intervenir en el manejo del agua. Participan representantes gubernamentales inscritos en los ámbitos federal, estatal o municipal, así como diversas organizaciones civiles o de representación social. Los consejos de cuenca buscan coordinar el manejo del agua, así como concertar acuerdos, apoyos y asesoría entre su gremio y la Conagua (Conagua, 2007).

Bajo este contexto, la participación ciudadana dentro de la GIRH requiere de la adhesión a asociaciones u organismos público-privados inscritos en algún organismo de cuenca. De esta forma, la participación social se circunscribe a un mecanismo formal de cooperación, más que participativo por el agua. Dado que, de forma oficial, la participación se simplifica en ser parte de alguno de estos organismos, no se consideran las acciones locales como parte de la gobernanza oficial (Guevara-Gil & Nuño-Cisneros, 2019).

Un requisito fundamental para la intervención social es contar con alguna concesión o ser parte de las asignaciones que se otorgan a los organismos gubernamentales. El Registro Público de Derechos del Agua (REPDa) registra el uso consuntivo del agua con base en el volumen concesionado o asignado a los usuarios oficiales en el país. En 2017, el REPDa tenía inscritos 542 071 títulos de concesión, los cuales amparan uno o más aprovechamientos o permisos: 122 810 títulos de concesión o asignación para agua superficial; 285 409 para agua subterránea; 17 439

permisos para descarga, y 116 413 para extraer materiales de cuerpos de agua pertenecientes a zonas federales (Conagua, 2018).

Estos títulos de concesión se clasifican de acuerdo con los cuatro usos del agua: a) en el agrícola se incorporan al sector ganadero y de acuicultura, entre otros; b) en el servicio público de agua se incluye el uso doméstico; c) en la industria autoabastecida se conjuntan industria, comercio y servicios; finalmente, d) en la eléctrica se incluye a las termoeléctricas (Conagua, 2018).

La gobernanza desde abajo

De forma aproximada, casi la mitad de los 2 466 municipios en México tienen un sistema de agua local que es administrado de forma independiente del gobierno municipal (Palerm-Viqueira & Martínez-Saldaña, 2013). Esto significa que existe un amplio margen de la población que se suministra agua por medio de variopintas formas organizativas locales.

La gobernanza desde abajo son las acciones concretas impulsadas por la sociedad, que se originan dentro del entorno comunitario, con la intención de resolver necesidades y problemas de tipo público, por tanto,

es un tipo de gobernanza que nace y se forja desde la sociedad, de abajo. En este sentido, se visibiliza en la operación de sistemas locales conformados por la propia ciudadanía para resolver el suministro del agua local.

Los sistemas locales de agua son los organismos sociales que garantizan una participación abierta por medio de instituciones sociales formadas por los propios usuarios y ciudadanos, como los comités rurales de agua, las comunidades indígenas y los SIAs. En estos sistemas locales, la participación es directa. En asambleas abiertas se discuten los problemas comunes y se gestan las propuestas de solución. Por tanto, los acuerdos son vinculantes, contruidos por medio de la participación colaborativa y consensuada, de forma que se consolida la copropiedad pública del agua entre los que habitan la comunidad.

Desde este enfoque, los sistemas locales de agua, como los SIAs, abastecen de agua a un gran número de habitantes dentro de los municipios, que el mismo ayuntamiento es incapaz de dotar (Galindo & Palerm, 2016). Sin embargo, de acuerdo con Domínguez-Serrano y Castillo-Pérez (2018) no existe una política de Estado que propicie la creación y el sostenimiento de estos sistemas desde abajo, ya que a través de la GIRH se ha consolidado más el uso mercantil del agua en vez del social con un enfoque al derecho humano (Tagle-Zamora *et al.*, 2019).

En el sentido social, los SIAs son instituciones comunitarias que han gestionado y construido su propia infraestructura, y se han dotado de normas para el funcionamiento de un servicio común del agua dentro de su localidad (Gumeta-Gómez *et al.*, 2016). En el país se han documentado

casos de autoorganización social, donde instituciones comunitarias gestionan y manejan el agua dentro de su colectividad; y que por medio de la gobernanza local han generado acuerdos y soluciones a problemas comunitarios del agua, principalmente en los ámbitos municipal y local (Palerm, 1973; Peña-Santana & Levi-Lattes, 1989; Galindo-Escamilla & Palerm-Viqueira, 2007; Aguilar, 2011).

De acuerdo con Hufty (2011), la gobernanza analítica se expresa en fenómenos sociales que buscan la solución de problemas públicos como el agua. En este trabajo recuperamos esta noción analítica para estudiar los SIAs y sus tensiones, que se originan desde abajo. La importancia de este tipo de análisis radica en que se ponen en evidencia características propias de la participación social y las limitaciones del orden gubernamental, ya sea local, municipal, estatal o federal.

Materiales y métodos

En esta investigación se implementó una metodología cualitativa que permitió: a) analizar la organización local por el agua; b) sistematizar los procesos de gobernanza a partir de Hufty (2011); c) comprender la

percepción de los actores clave en tales procesos, y d) dar cuenta de las tensiones que enfrentan los SIAs. Por tanto, esta investigación se elaboró con un enfoque analítico y hermenéutico; primero se estructuraron los procesos de gobernanza en cuatro SIAs, para posteriormente profundizar en sus tensiones.

Diseño de la investigación

De acuerdo con las características de la unidad de análisis y el tipo de los informantes (Guber, 2001), se desarrollaron cuatro casos de estudio: dos en el ámbito urbano y dos en el rural (Figura 3). Los criterios de selección fueron los siguientes: 1) la existencia de un sistema local de agua consolidado; 2) continuidad en la aplicación de acciones que busquen mejorar la gestión del agua; 3) la presencia de tres actores (estratégicos, relevantes y secundarios); 4) la existencia y aplicación de normas formales e informales, que regulan el funcionamiento de la gestión del agua en la localidad; y 5) la administración del sistema local del agua por parte de un comité.

La guía de preguntas se estructuró a partir del MAG. Se realizaron 20 entrevistas a profundidad aplicadas a informantes clave: cuatro por

cada caso de estudio analizado y cuatro a funcionarios del ayuntamiento; el Sistema Administrador de Agua Potable y Alcantarillado de la Ciudad de Huajuapán de León (SAPAHUA); y la Dirección de Obras, y Dirección de Agencias y Colonias. En cada localidad se entrevistó a los siguientes informantes: a) la autoridad actual, b) la autoridad anterior y c) dos actores influyentes que han participado en los procesos de gobernanza. Después se trianguló la información generada a través de entrevistas, datos institucionales y gubernamentales (Guba & Lincoln, 1981; Mishler, 1990).

Con el objetivo de sistematizar la información obtenida, el MAG permitió configurar los procesos de gobernanza local según el testimonio de los informantes y datos documentales. Las categorías de análisis del MAG son las siguientes: problemas, actores, normas, puntos nodales (escenarios de acción) y procesos (Hufty, 2011). Los actores, individuos o grupos se organizan para concertar acuerdos a través de normas o reglas que orientan su comportamiento; buscan solucionar los problemas en la gestión del agua por medio de decisiones y acciones que se toman en los espacios físicos o virtuales (puntos nodales). Se entiende que a través de la interacción de estas categorías se configuran los procesos de gobernanza por medio de los SIAs. Sin embargo, estos procesos generan tensiones en la gestión del agua (Figura 2).

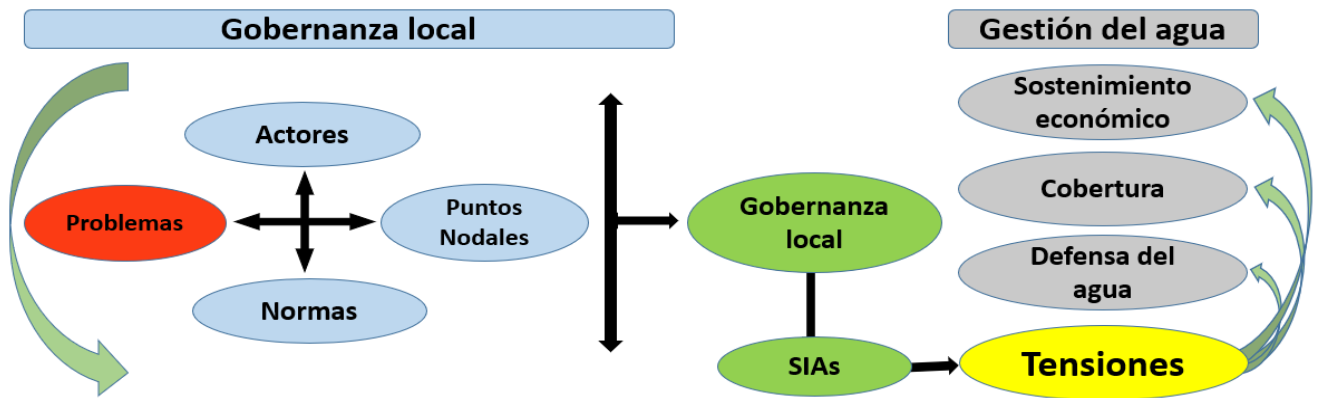


Figura 2. Sistematización de la información. Elaboración propia con base en el MAG propuesto por Hufty (2011) y trabajo de campo.

Localización del área de estudio

Huajuapán de León es un municipio que se localiza en la parte noroeste del estado de Oaxaca, México, a 192 km de la capital de la entidad (Figura 3), a $97^{\circ} 16'$ longitud oeste y $17^{\circ} 48'$ latitud norte, a una altura de 1 600 metros sobre el nivel del mar (INEGI, 2015). El municipio posee una superficie de 361.06 km² y cuenta con una población de 77 547 habitantes distribuidos en 153 localidades (INEGI, 2015). Es el sexto municipio más poblado del estado de Oaxaca y el de mayor importancia en la región de la mixteca oaxaqueña.

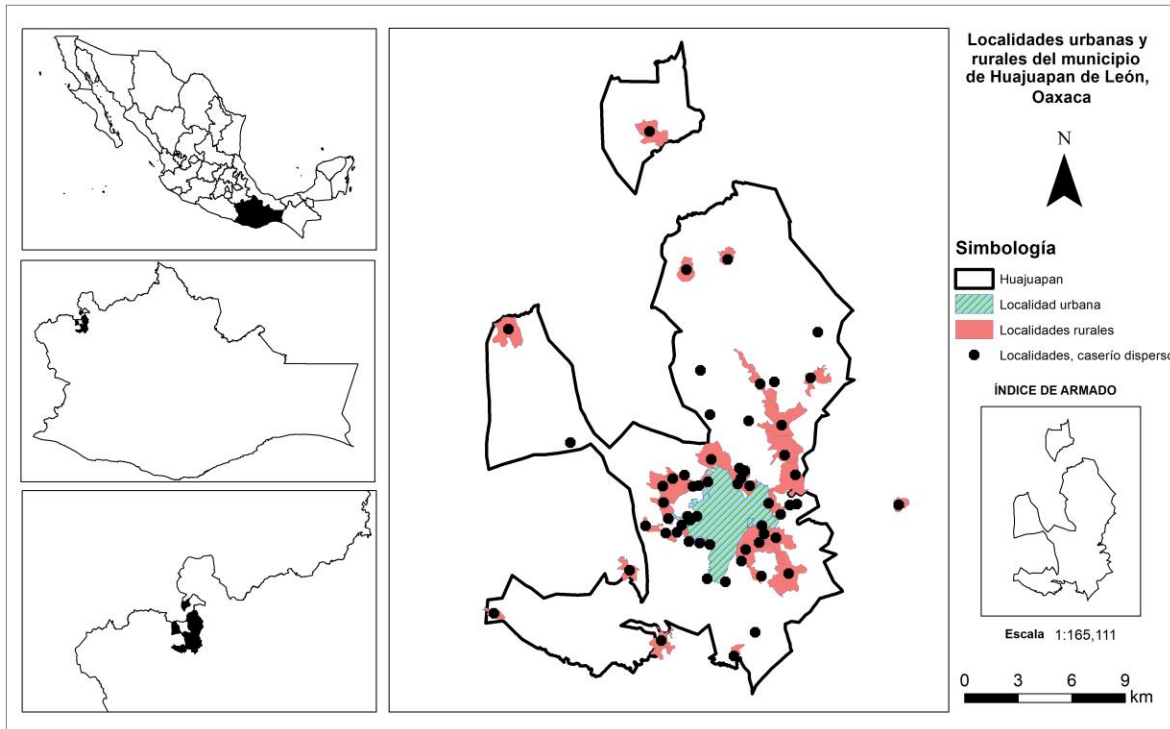


Figura 3. Localización de Huajuapán de León y ubicación del área urbana. Elaboración propia con base al Marco Geoestadístico del INEGI (2018).

En la Figura 4 se muestra la ubicación y extensión de las colonias y agencias donde se encuentran los cuatro SIAs analizados.

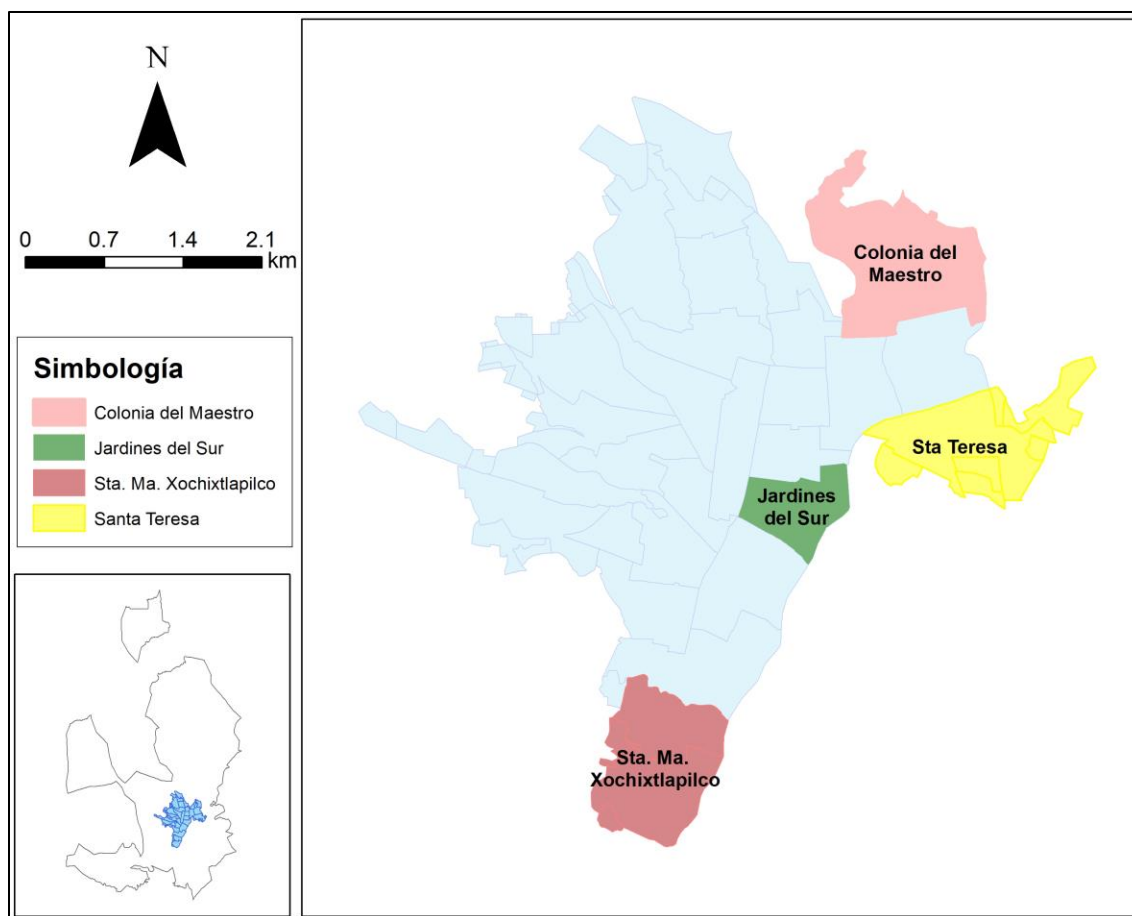


Figura 4. Localización de los cuatro casos de estudio en Huajuapán de León. Elaboración propia con base al Marco Geoestadístico del INEGI (2018).

Resultados y discusión

En este apartado se contextualizan las características del SIA en cada caso de estudio, con el propósito de mostrar sus procesos de gobernanza local. Después se analizan y discuten las tensiones que se generan a partir del sostenimiento económico y operativo del sistema, así como de su cobertura y defensa por el control del agua. Las características de cada caso de estudio se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Los cuatro casos de estudio seleccionados.

Localidad	Fracc. Jardines del Sur	Colonia del Maestro	Agencia de Santa María Xochixtlapilco	Agencia de Santa Teresa
Área	Urbana	Urbana	Rural	Rural
Población	1 200 habitantes	5 200 habitantes	4 100 habitantes	4 000 habitantes
Inicio del SIA	1962	1960	1946	1945
Control del agua	Comité de colonia	Comité de agua	Comité de agua	Comité de agua
Régimen de propiedad social*	Pequeña propiedad	Pequeña propiedad	Comunidad agraria (zonas con pequeña propiedad)	Comunidad agraria (zonas con pequeña propiedad)

Tipo	Fraccionamiento	Colonia	Agencia municipal	Agencia municipal
Entrevistas	Cuatro	Cuatro	Cuatro	Cuatro

*El régimen de propiedad se obtuvo por el por el Directorio de Ejidos y Comunidades Agrarias (DECA) e INEGI (2017).

Jardines del Sur es un fraccionamiento que abarca 12 manzanas, de las cuales 146 viviendas cuentan con agua entubada y drenaje (INEGI, 2018). Se encuentra en el interior de la zona urbana de Huajuapán de León, en la parte centro-sur de la ciudad (ver Figura 3). Jardines del Sur se ubica en una zona de baja altitud, debido a esto existen filtraciones de agua subterránea, las cuales son captadas por un cuerpo de agua superficial del que se abastece el fraccionamiento. La infraestructura hidráulica está dentro del Parque "El Jagüey". A través de dos bombas de agua se envía el agua al tanque elevado, con capacidad de 10 000 litros; éste, a su vez, suministra agua a los domicilios de la colonia por medio de válvulas que distribuyen y regulan la cantidad de agua. Se abastece de agua a los domicilios dos días a la semana durante seis horas cada uno. En el pago del agua se tiene una tarifa mensual de \$50 pesos por domicilio; el pago del drenaje se realiza por medio del pago predial y es de forma anual en la SAPAHUA, con una tarifa de \$742 pesos.

La colonia del Maestro es una localidad de gran extensión. Abarca 96 manzanas, de las cuales 651 viviendas cuentan con suministro de agua entubada y 796 con drenaje (INEGI, 2018). Esta colonia se encuentra dentro la zona urbana de Huajuapán de León, en la parte noreste de la ciudad (ver Figura 3). Se ubica a orillas del cerro Yucunitza, en una zona

de mediana altitud. La tenencia agraria se encuentra dividida: en la parte norte, el tipo de propiedad está registrado como ejido; sin embargo, en la zona sur, la tenencia es propiedad privada. Cuenta con dos pozos profundos: Ángel 1 y 2, dos tanques de almacenamiento, dos bombas hidráulicas que elevan el agua de los pozos a los tanques de almacenamiento, un sistema de válvulas y una red de tubería que conecta con la mayoría de las viviendas de la colonia. El suministro se realiza dos veces a la semana durante 12 horas. El cobro del agua depende del consumo, que se calcula con medidores; en promedio, el pago mensual es de \$75 pesos por toma de agua.

Santa María Xochitlapilco es una agencia municipal que abarca un área cercana a 66 hectáreas. El centro poblacional se compone por 86 manzanas, de las cuales 446 viviendas cuentan con suministro de agua entubada y 448 con drenaje (INEGI, 2018). Se encuentra en los límites de la zona urbana, al sur de la ciudad de Huajuapán de León (ver Figura 3). La infraestructura hidráulica consta de tres pozos comunitarios, dos bombas eléctricas de agua y dos tanques de almacenamiento. Para el funcionamiento del sistema de agua local se utiliza energía eléctrica y se distribuye por gravedad. Santa María está en la zona más baja del entorno urbano, por tanto, las aguas residuales de la ciudad de Huajuapán de León se concentran en la planta de tratamiento ubicada en esta localidad. Por esto, como compensación, la agencia no paga el uso de la red de drenaje. Se abastece a los domicilios un día a la semana durante 12 horas. La tarifa mensual es de \$30 pesos. Además, el comité del agua cobra \$15 pesos por concepto de drenaje, recurso que destina para complementar el gasto del mantenimiento del sistema de agua.

Santa Teresa es una agencia municipal que comprende un área de casi 44 hectáreas. El centro poblacional se compone por 114 manzanas, de las cuales 847 viviendas cuentan con suministro de agua entubada y 769 con drenaje (INEGI, 2018); sin embargo, el comité del agua tiene registrados 1 100 conexiones de abastecimiento de agua y drenaje. La diferencia se explica porque muchas viviendas están deshabitadas, por la migración, sobre todo hacia Estados Unidos. La tenencia agraria se clasifica como comunidad agraria, sin embargo existen zonas cercanas con el centro de la ciudad que empiezan a regirse por medio de propiedad privada. Esta agencia cuenta con dos pozos comunitarios y dos cajas de agua que abastecen las viviendas a través de una red de tuberías administradas por el comité del agua. El suministro se realiza cada tercer día durante dos horas, y la tarifa mensual es de \$60 pesos.

En los cuatro casos de estudio se encontró que las localidades administran el suministro de agua y SAPAHUA el drenaje. En la colonia del Maestro, Jardines del Sur y Santa Teresa se paga una cuota por servicio del drenaje municipal. Esta situación evidencia que los SIAs se enfocan más al acceso y suministro de agua que al saneamiento, pues la extracción y el suministro de agua se realiza en su circunscripción bajo su control. La gestión del drenaje implica costos adicionales, además de procesos que se desarrollan más allá de su territorio.

Procesos de gobernanza local

En cada caso se observó que los procesos de gobernanza se configuran de forma diferente, sin embargo, a través del análisis sistemático se identifican patrones que se repiten en cada uno de los casos de estudio. En la Tabla 2 se tiene un cuadro comparativo de los cuatro casos de estudio de acuerdo con sus características y sistematización a partir del marco analítico de la gobernanza.

Tabla 2. Análisis comparativo de la gobernanza en los SIAs.

Casos de estudio	Jardines del Sur	Colonia del Maestro	Santa María Xochitlapilco	Santa Teresa
Problemas	1. Administración, operatividad y sostenibilidad del SIA 2. Coordinación con el ayuntamiento municipal			
Actores	1. Usuarios 2. Representante local 3. Gobierno municipal 4. Actores externos (sólo en Jardines del Sur)			
Normas	Institucionales: concesión de la Conagua. Legitimación social del comité de agua Regulativas y operacionales: reglas escritas o no escritas, y consuetudinarias; reglas de operación del sistema de agua			

Puntos Nodales (escenarios de acción)	Reuniones y asambleas en escenarios formales o informales			
	Oficinas del comité Parque Jagüey	Oficinas y auditorio del comité	Oficinas y explanada del palacio de la agencia municipal	Oficinas y explanada del palacio de la agencia municipal
	Escenarios gubernamentales			
	1. Palacio municipal; 2. Cabildo; 3. Oficinas de la Dirección de Obras; 4. Oficinas de la Dirección de Agencias y Colonias; 5. Grupos de <i>WhatsApp</i>			
	Acuerdos y toma de decisiones para generar acciones que dan continuidad al sistema local del agua			
	1. Control del agua en la localidad; 2. Operación, administración y mantenimiento, del sistema local del agua; 3. Tequios y cooperaciones económicas			
Procesos	1. Construcción del tanque elevado que abastece las viviendas de Jardines del Sur 2. Rehabilitación y mantenimiento del Parque "Jagüey"	1. Construcción del sistema de agua local 2. Ampliación del pozo Ángel 1 3. Mantenimiento del SIA	1. Construcción del sistema de agua local 2. Construcción de un segundo pozo comunitario 3. Instalación de paneles solares	1. Construcción del sistema de agua local 2. Construcción de un segundo pozo comunitario 3. Limpieza continua de los pozos ubicados en los ríos Mixteco y Salado

Fuente: elaboración propia con base en las entrevistas a los actores clave y al Ayuntamiento de Huajuapán de León 2016-2018.

Dentro de su localidad, los SIAs manejan, controlan y cuidan el agua de forma independiente al sistema operador de agua municipal. Galindo-Escamilla y Palerm-Viqueira (2007) los nombran “organizaciones autogestivas de agua” o “Sistemas de agua potable rurales” (Galindo & Palerm, 2016). A partir de esta sistematización de la gobernanza local por el MAG, se advierten cuatro alcances importantes de los SIAs: a) la razón de existencia; b) el funcionamiento continuo; c) autorregulación por medio de normas, y d) el cuidado del agua.

La creación de los SIAs responde a dos razones: la primera, a que su existencia antecede a la conformación de los SOAM (SAPAHUA) y de la LAN. Esta situación se presenta en las agencias de Santa Teresa y Santa María Xochixtlapilco, donde su SIA se creó en 1945 y 1946, respectivamente. La segunda, es que ante la falta de cobertura municipal se crean los comités locales que ayudan a resolver la necesidad colectiva de acceso al agua. Esto sucede en los casos de Jardines del Sur en 1962 y la Colonia del Maestro en 1960.

En cuanto al funcionamiento continuo, en los cuatro casos de estudio se visibilizó la siguiente operatividad: 1) el mantenimiento de la infraestructura del SIA; 2) el pago de la electricidad; 3) apertura, regulación y cierre de las válvulas de paso; 4) conservación y racionamiento del agua subterránea o cauces del agua; 5) ampliación o cambio de la tubería; 6) la reunión anual de priorización de obras, donde

converge la ciudadanía, el comité de colonia y la Dirección de Obras del ayuntamiento para acordar qué obra se realizará dentro del sistema independiente de agua.

En el manejo de los cuatro SIAs existe un sistema de reglas institucionales escritas y no escritas, que se derivan de acuerdos entre los vecinos y los comités de agua. Estas reglas guían el actuar del comité del agua respecto a funciones, estructura y restricciones. Los SIAs se autorregulan por medio de normas, reuniones, acuerdos, tequios y cooperaciones económicas; por tanto, son un ejemplo de gobernanza desde abajo, que funciona como un sistema de agua local respaldado por sus ciudadanos y, en consecuencia, reconocido por el ayuntamiento municipal.

En el cuidado del agua, las dos agencias y Jardines del Sur tienen un control sobre la distribución a partir de válvulas que cierran y abren para distintas zonas de la localidad; también regulan el tiempo de encendido de la bomba eléctrica que abastece a los tanques de agua y cuidan el nivel del agua de los pozos. En tiempo de estiaje tratan de suministrar lo mínimo, a fin de asegurar que alcance para este periodo. Los SIAs aprenden de la experiencia para cuidar el agua, por ejemplo, el presidente de Jardines del Sur mencionó: “si fluye de forma constante, los vecinos llegan a desperdiciar el agua”, por lo cual corta el suministro como una medida de autorregulación. Por su parte, la Colonia del Maestro instaló medidores dentro de las viviendas que suministra, y establece una tarifa mínima para cierta cantidad; si el usuario utiliza de más, paga más caro el abastecimiento del agua. El empleo de estos instrumentos de

medición también cumple el objetivo de que la misma población se autorregule en el uso del agua.

Tensiones

En el análisis de los procesos de gobernanza se evidenciaron diversas situaciones que desbordan y van más allá de lo que puede reportar el esquema del MAG. Se detectaron varias tensiones en cada localidad entre los miembros de los SIAs y el gobierno municipal.

Sostenimiento económico y operativo del sistema

En los cuatro casos de estudio se presentan problemas, como la financiación, mantenimiento y operación del sistema local de agua. Con

recursos económicos insuficientes es complicado realizar un óptimo mantenimiento al sistema de agua y extender su cobertura.

Respecto a la financiación, los pagos de los usuarios apenas cubren los costos de la electricidad que consumen las bombas hidráulicas. En Jardines del Sur, mensualmente se recaba un promedio aproximado de \$7 300 pesos, cuando por electricidad paga casi \$8 000; para Santa María Xochixtlapilco, en promedio, se recaban \$20 000, cuando pagan \$18 000; La Colonia del Maestro recaba \$48 000 y pagan 35 000; y Santa Teresa, a pesar de ser la más grande, apenas recaba \$12 000 de \$11 000 que pagan. Esta situación se debe a que también existen usuarios que no pagan el servicio de agua; algunos se amparan en el derecho humano al agua, por lo cual los SIAs se ven impedidos para cortarles el servicio.

Los SIAs gestionan y construyen diversas obras para abastecer de agua a la comunidad. Disponen de lo que resta de los recursos que recaban, que es mínimo; así, el SIA recurre a las aportaciones vecinales extraordinarias y gestiones hechas ante instituciones gubernamentales. No obstante, estos recursos resultan apenas suficientes para el mantenimiento y la ampliación de la cobertura. Los recursos económicos representan una tensión constante que enfrentan los SIAs; para hacer frente a ella recurren a los acuerdos de Asamblea tanto para comprometerse con las aportaciones extraordinarias como sobre la participación para las gestiones gubernamentales.

Respecto a la operación continua, se tienen diversas dificultades que los SIAs han logrado solucionar con la implementación de acciones

en la gestión del agua. A continuación se muestran las dificultades y su solución:

a) Sucesión de los integrantes del comité del agua. Generalmente son pocos los que quieren desempeñar un cargo dentro del SIA, y de éstos, es la gente mayor la que adquiere con más frecuencia tal compromiso. Para mitigar este hecho, las dos agencias y la Colonia del Maestro fomentan la participación juvenil, al incluir dentro de los operarios del SIA a jóvenes y adultos.

b) Rehabilitación de infraestructura. Construidos desde mediados del siglo pasado, los pozos, tanques de agua y tuberías siguen operando por las renovaciones continuas hechas por los SIAs. En los cuatro casos de estudio se realizan tequios y aportaciones extraordinarias, que ayudan a solventar los gastos del mantenimiento.

c) Falta de atención municipal a peticiones de los SIAs. De acuerdo con su presidente, la Colonia del Maestro registró la ampliación del pozo Ángel 1 en el programa de priorización de obras públicas del municipio. La obra se estimó concluir en el mes de julio de 2018. Sin embargo, al ver que la Dirección de Obras no empezaba la ampliación, y ante el agobio de la falta de suministro de agua en los próximos meses, la Colonia del Maestro recurrió a la acción directa, como cierre de calles y oficinas del gobierno municipal para reclamar la ejecución de la obra, ya que el pozo se mantenía cerrado (Gómez, 2018). Por su parte, la ciudadanía y el comité de Jardines del Sur aprovecharon conexiones políticas (redes de gobernanza) para rehabilitar el Jagüey, realizando la petición con

funcionarios del gobierno estatal, a fin de agilizar los trámites y presionar al gobierno municipal.

d) Tarifa preferencial o descuento en consumo de electricidad. Por su condición de extrabajador y jubilado, el presidente de Jardines del Sur cuenta con un acuerdo ante la Comisión Federal de Electricidad (CFE) y el Sindicato Único de Trabajadores Electricistas de la República Mexicana (SUTERM), que le permite obtener un descuento en el costo del suministro eléctrico.

e) Incorporación de tecnología. La agencia de Santa María Xochitlapilco ha iniciado proyectos de innovación tecnológica para reducir el gasto de energía eléctrica a través de la instalación de paneles solares desde 2017. Estas acciones contradicen lo mencionado por Aguilar-Miranda, Rivero-Hernández e Inoue-Cervantes (2011), quienes sostienen que los sistemas comunitarios se resisten al cambio por preservar costumbres ancestrales; refieren que, en estas instituciones, el suministro apenas alcanza para dotar de lo indispensable a la población y que esta situación se debe a una limitada incorporación de la tecnología, precaria situación financiera y rusticidad en el manejo técnico del sistema de agua.

Los cuatro casos de estudio evidencian una institución activa y abierta a la incorporación de los elementos que les sirvan para resolver sus problemas, y que no busca imponer su herencia cultural, sino revelar en sus formas organizativas comunitarias, llamadas usos y costumbres, la fortaleza para coexistir y resistir los constantes cambios políticos y sociales que impone el sistema capitalista (Barkin, Sánchez, Esquivel,

Carcaño, & Armenta, 2017). Por tanto, los SIAs, en su praxis, integran la tecnología, los adelantos científicos y su saber tradicional para poder adaptarse y reestructurarse al contexto y necesidades que impongan las políticas hídricas de la GIRH (Barkin & Lemus, 2015).

Estas problemáticas permiten comprender el gran esfuerzo que realizan los SIAs para seguir funcionando. No obstante, se observan formas de intervención social donde la mayoría de los usuarios son incluidos en las soluciones de los problemas del agua en la gestión del sistema local, como en los tequios y las aportaciones económicas emergentes encaminadas a solucionar problemas colectivos por el agua.

Esta participación se puede entender por la apropiación social del agua en el medio local. Los SIAs permiten a los ciudadanos tener el control de su agua; a su vez, dan una mayor apertura para que la ciudadanía realice sus demandas de forma directa a un organismo compuesto por ellos mismos. Por tanto, son un ejemplo de gobernanza real que se autorregula por medio de una autogestión comunitaria, a través de los usos y costumbres que aplican por y para el agua. Sin embargo, siempre existe la tensión del sostenimiento económico y operativo del sistema independiente de agua.

Cobertura

El municipio de Huajuapán de León tuvo un incremento del 31 % de su población en el periodo 2005-2015 (INEGI, 2005; INEGI, 2015). Este alto crecimiento se debe, en gran medida, a la migración interna de los municipios que están a su alrededor, y los nuevos habitantes que se instalan en la zona periférica a la ciudad; se establecen en territorios de propiedad social, como ejidos y comunidades agrarias, las cuales se ubican en las zonas limítrofes entre las agencias y la ciudad de Huajuapán de León. Por lo tanto, el gobierno y las agencias enfrentan una creciente demanda por servicios urbanos, en especial por el agua.

En las agencias de Santa Teresa y Xochitlapilco existen tres problemas principales en la cobertura del servicio de agua. El primero es la creciente demanda de suministro por nuevos habitantes que se instalan en zonas que son propiedad de las agencias, pero que están lejanas a la infraestructura de agua. Por tal razón, esta demanda no puede ser atendida por el SIA, por lo tanto, la SAPAHUA ha suministrado agua dentro del territorio administrativo de la agencia. Así, los límites operativos entre el SIA y la SAPAHUA se vuelven difusos. De acuerdo con los comités del agua de Santa María Xochitlapilco y Santa Teresa, es posible que en un futuro estas agencias dejen de tener el control del agua, ya que los nuevos ciudadanos de dichas localidades se sienten parte de la ciudad y no de éstas.

El segundo es un alto índice de viviendas deshabitadas en la zona céntrica (de las agencias) por la migración de su población original. Los comités del agua mencionan que, a pesar de no estar en uso, la tubería

tiene que recibir mantenimiento y las viviendas tienen acceso a un suministro del agua que no es retribuido al SIA. Finalmente, un tercer problema es el caótico uso de suelo. Al ser agencias municipales, la tenencia de la tierra es de comunidad agraria, pero las zonas que están empezando a ser habitadas se manejan de forma clandestina como pequeña propiedad.

A pesar de estos problemas, los sistemas locales de agua tienen una gran ventaja: están presentes en localidades dispersas, donde el gobierno municipal no puede tener acceso por falta de urbanización; son creados por la gente en su comunidad para gestionar el manejo del agua en sus territorios. Esto concuerda con lo que indican Gumeta-Gómez, Durán y Bray (2016), en el sentido de que los SIAs son instituciones comunitarias que, a través de los sistemas de cargos, administran y controlan el manejo del agua en muchas localidades dispersas de los territorios municipales.

De acuerdo con la percepción de los entrevistados, los SIAs suministran agua de buena calidad y con más eficiencia en el costo que la SAPAHUA. Representan una alternativa en la cobertura del servicio de agua en las localidades del municipio (Galindo-Escamilla, 2007), y como una institución comunitaria que aporta justicia socioambiental para mitigar los efectos negativos de la globalización y del mercado neoliberal que han creado por medio de la GIRH (Altvater & Mahnkopf, 2002).

Defensa del agua

A través de la Gaceta Municipal de Huajuapán de León (2017) y del catálogo de localidades del Marco Geoestadístico Nacional del INEGI (2018), se identificó la existencia de 153 localidades urbanas y rurales. De acuerdo con la investigación de campo y datos del Sistema Administrador de Agua Potable y Alcantarillado de la Ciudad de Huajuapán de León (SAPAHUA, 2018), el gobierno municipal abastece a 88 localidades y los SIAs a 38, por lo que existen 27 localidades sin suministro continuo de agua. El abastecimiento poblacional de la SAPAHUA se estima en un 70 %, que equivale a 58 524 habitantes; mientras que la cobertura de los SIA se estima en un 23 %, que equivale a 19 229 habitantes.

Actualmente existe una alta demanda de agua para satisfacer las necesidades de las 88 localidades suministradas por el gobierno municipal, donde se concentra el 70 % de la población del municipio. Para abastecer agua, el gobierno municipal cuenta con la presa de Yosocuta, que atiende a 66 localidades; mientras que las otras 22 lo hacen por medio de seis pozos profundos y tres galerías filtrantes ubicadas en diferentes localidades rurales cercanas a la ciudad. Para el saneamiento, la SAPAHUA tiene una planta potabilizadora, y otra de tratamiento de aguas residuales, ubicada en la agencia de Santa María Xochitlapilco.

La principal tensión que tiene el gobierno municipal con las localidades que administra se debe al grave problema en la calidad del agua. La presa presenta problemas en cuanto a su funcionamiento e infraestructura. El Instituto de Hidrogeología de la UTM (2016) señaló que en 2015 y 2016 hubo graves problemas de contaminación por tres factores: 1) descarga directa de los desechos de aguas negras que llegan de la ciudad de Huajuapán de León y que no son tratados de forma adecuada por la planta de tratamiento; 2) suministro de grandes cantidades de agua a los sistemas de riego; 3) alto nivel de azolve por deforestación en la cuenca del río Mixteco, el cual alcanzó un 40 % del nivel de la presa.

Esta situación genera un conflicto por el control del agua con las localidades que tienen sus propios SIAs. El gobierno municipal quiere los pozos controlados por los SIAs para abastecer a más colonias. Los SIAs no entregan el control del agua, pues saben que el agua que les suministrarían sería de la presa de Yosocuta y no necesariamente de sus propios pozos. En entrevistas con exintegrantes de los comités de agua de San Mateo y San Diego se evidenció que esta situación ya sucedió en sus localidades, donde entregaron el control de su SIA al gobierno municipal, y la cantidad y calidad del agua que reciben ahora es inferior a lo que les abastecía su propio sistema.

En tres de los cuatro casos de estudio se detectó que existe una presión del gobierno municipal para obtener el control de sus cuerpos de agua. Las tres comunidades se han negado a cederlo, porque coinciden en el temor de que SAPAHUA les suministre agua de muy mala calidad, como la que proviene de Yosocuta. Cada uno de los casos tiene

argumentos particulares: el comité de agua de Jardines del Sur no está dispuesto a ver reducido el volumen del agua del jagüey, que además se ha constituido en un símbolo de cuidado al medio ambiente que los enorgullece; la Colonia del Maestro no quiere perder el control del agua, porque afectaría su nivel de organización, el cual es un rasgo distintivo de la localidad; para la agencia Santa Teresa, el agua representa el arraigo a su territorio.

En general, y con base en información contrastada entre las entrevistas hechas a los SIAs y la SAPAHUA, se confirma que el gobierno municipal tiene interés de apropiarse del manejo del agua en las localidades de acuerdo con las siguientes razones: a) calidad del agua; b) situación geográfica; c) infraestructura, y d) cantidad de agua disponible para poder dotar de agua a otras localidades que se encuentran alrededor. Con la justificación de ser de interés público, el ayuntamiento quiere obtener el control de los recursos, y de la infraestructura construida y manejada por los sistemas independientes de agua.

Esta situación provoca diversas tensiones que han sido documentadas por Natera-Peral (2005) y Paz (2008), en donde los sistemas comunitarios buscan evitar la apropiación de sus recursos. Los SIAs representan un medio que permite a los ciudadanos tener el control de su agua, porque han trabajado por ella y su cuidado, por tanto, defienden sus cuerpos de agua pues ven el agua como propia, como un medio necesario para la vida.

Conclusiones

En este artículo se hizo una crítica del manejo del agua en México a partir de la gobernanza del agua por medio de la GIRH, como una forma de distinguir una gobernanza desde arriba, donde la LAN no contempla —de forma oficial— la existencia de instituciones de gobernanza local, que permiten visualizar una gobernanza desde abajo, organizada a partir de organismos locales como los sistemas independientes de agua.

La principal crítica hacia la GIRH es por utilizar criterios selectivos, que limitan la inclusión de actores en la gestión por cuencas. Este mecanismo opera como un dispositivo de exclusión. La toma de decisiones proviene de élites políticas y económicas, que restringen la participación social para construir un gobierno colectivo del agua. En este punto, la gobernanza local representa una alternativa para una mejor gestión del agua, al posibilitar una interacción directa entre los ciudadanos y sus representantes —la autoridad local electa por ellos mismos—, para solucionar problemas por medio de la generación de acuerdos, con el propósito de que sean ellos mismos los responsables de llevarlas a cabo, gracias a una gobernanza desde abajo.

La gobernanza desde abajo está conformada principalmente por dos factores que se equilibran. Primero, su participación permite tener una organización social consolidada por el agua. Segundo, esta consolidación se materializa en la infraestructura construida y la operatividad del sistema local gracias a la autogestión comunitaria. Desde este punto, los SIAs son un punto de inflexión en la gobernanza de forma oficial; representan un proceso de organización social que impacta en el funcionamiento de la gestión del agua municipal; por tanto, la normatividad hídrica se encuentra incompleta al no considerar su funcionamiento e importancia social en las áreas rurales y urbanas donde operan.

En relación con las dificultades que enfrentan las localidades con SIAs, los resultados mostraron la existencia de tres importantes tensiones respecto al manejo y control del agua. La primera demostró que el sentido de apropiación social del agua, que representan los SIAs, permite solucionar de forma práctica las contrariedades que vayan surgiendo respecto al sostenimiento económico y operativo del sistema independiente de agua.

En la segunda tensión se infiere que la cobertura y ampliación del suministro del SIA está limitada a la escala local. En los casos de Santa María Xochixtlapilco y Santa Teresa hay un grado de crecimiento demográfico, donde estos sistemas no alcanzan a cubrir la demanda de la nueva población que se instala en la periferia de su territorio. Por tanto, y a pesar de que los SIAs son una extraordinaria alternativa en el suministro de agua local (Gumeta-Gómez *et al.*, 2016), tienen un límite

de crecimiento por su infraestructura construida, la población participante y la extensión territorial de la localidad.

Respecto a la tercera tensión, las localidades con SIAs no ceden el control de su gestión del agua, ya que la autonomía y disponibilidad del agua quedarían en manos de personal administrativo ajeno a las necesidades de las comunidades. A partir del análisis de los cuatro casos de estudio, se concluye que la principal dificultad de los sistemas locales es por la defensa del agua. Para la SAPAHUA, los SIAs deben compartir el agua e infraestructura a las demás colonias para tener un beneficio en común. Sin embargo, los sistemas independientes se resisten, ya que defienden su derecho a disfrutar del agua, gracias a su organización e infraestructura, para la reproducción material y simbólica de la vida.

En los cuatro casos de estudio, los SIAs surgieron de la necesidad colectiva de acceso al suministro del agua. Desde la gobernanza desde abajo se materializó un sistema local con infraestructura y reglas propias que, por medio de la autogestión comunitaria, mantiene su operatividad sin importar el cambio de administración municipal. Tal es su importancia, que casi una cuarta parte de las localidades de Huajuapán de León opera un SIA de forma independiente del gobierno municipal.

En la actualidad, los SIAs tienen muchos obstáculos para operar, sin embargo existen porque son necesarios para la reproducción de la vida en diversas comunidades que no tienen acceso al servicio de agua municipal o no quieren el suministro gubernamental. Por tal motivo, se niegan a ceder lo que han construido de forma comunitaria y vernácula (Méndez-García & Fuente-Carrasco, 2020); sus propias normas de

autorregulación los motiva a continuar con su operación, ya que como se constató en los cuatro casos, los SIAs abastecen agua en mayor cantidad y calidad que el propio gobierno municipal.

Agradecimientos

Un agradecimiento particular al Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca, del Instituto Politécnico Nacional, por su apoyo en la realización de esta investigación. Asimismo, agradecemos al ayuntamiento de Huajuapán de León, a la SAPAHUA, y en especial a los representantes sociales de los SIAs de Huajuapán de León, por su valiosa información para realizar este estudio.

Referencias

- Aboites-Aguilar, L. (2009). *La decadencia del agua de la nación: estudio sobre desigualdad social y cambio político en México (segunda mitad del siglo XX)* (No. 333.9113 A2). México DF, México: El Colegio de México.
- Aguilar-Miranda, A. A. P., Rivero-Hernández, M., & Inoue-Cervantes, A. (2011). La gestión del agua en la Región Texcoco, Estado de México. *Espacios Públicos*, 14(30), enero-abril, 54-71. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/237038742_La_gestion_del_agua_en_la_Region_Texcoco_Estado_de_Mexico

- Aguilar-Villanueva, L. F. (2006). *Gobernanza y gestión pública*. México DF, México: Fondo de Cultura Económica.
- Aguilar, E. (2011). *Gestión comunitaria de los servicios de agua y saneamiento: su posible aplicación en México*. Recuperado de http://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/26079/S2011150_es.pdf
- Altvater, E., & Mahnkopf, B. (2002). *Las limitaciones de la globalización: economía, ecología y política de la globalización*. México DF, México: Siglo XXI editores..
- Barkin, D. (2006). *La gestión del agua urbana en México*. Recuperado de <https://agua.org.mx/wp-content/uploads/2017/01/la-gestion-del-agua-urbana-en-mexico.pdf>
- Barkin, D., & Lemus, B. (2015). Soluciones locales para la justicia ambiental. En: De-Castro, F., Hogenboom, B., & Baud, M. (eds.). *Gobernanza ambiental en América Latina* (pp. 13-38). Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/279529181_Soluciones_Locales_para_la_Justicia_Ambiental
- Barkin, D., Sánchez, A., Esquivel, A. L., Carcaño, E., & Armenta, W. A. (2017). Sujeto revolucionario desde la comunidad y sus modalidades de transformación social. *Cultura y Representaciones Sociales*, 14(27). DOI: <https://doi.org/10.28965/2019-27-02>
- Castro, J. E., Kloster, K., & Torregrosa, M. L. (2004). Ciudadanía y gobernabilidad en México: el caso de la conflictividad y la participación social en torno a la gestión del agua. En: Jiménez, B. &

- Alcocer, J. (coords.). *El agua en México visto desde la academia* (pp. 201-232). México, DF, México: Academia Mexicana de Ciencias.
- Conagua, Comisión Nacional del Agua. (2018). *Estadísticas del agua en México 2017*. Ciudad de México, México: Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Recuperado de http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2018.pdf
- Conagua, Comisión Nacional del Agua. (2007). *La gestión del agua en México avances y retos 2006*. México, DF, México: Comisión Nacional del Agua.
- Connor, R. (2015). *The United Nations world water development report 2015: Water for a sustainable world* (Vol. 1). Paris, France: UNESCO Publishing.
- DOF, Diario Oficial de la Federación. (2018). *Los 10 decretos de reserva de agua*. Recuperado de https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5564306&fecha=27/06/2019
- DOF, Diario Oficial de la Federación. (2010). *Acuerdo por el que se determina la circunscripción territorial de los organismos de Cuenca de la Comisión Nacional del Agua*. Recuperado de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5137623&fecha=01/04/2010
- DOF, Diario Oficial de la Federación (1992). *Ley de Aguas Nacionales de 1992*. Recuperado de http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/ref/lan/LAN_orig_01dic92_ima.pdf

- Domínguez-Serrano, J., & Castillo-Pérez, E. (2018). Las organizaciones comunitarias del agua en el estado de Veracruz. Análisis a la luz de la experiencia latinoamericana. *Estudios Demográficos y Urbanos*, 33(2), 469-503. Recuperado de <http://www.scielo.org.mx/pdf/educm/v33n2/2448-6515-educm-33-02-469.pdf>
- Domínguez-Serrano, J. (2011). *Hacia un documento de posicionamiento de gobernanza del agua en México*. Recuperado de https://agua.org.mx/wp-content/uploads/2012/06/doc__gobernanza_del_agua-conaguacolmex.pdf
- Gaceta Municipal de Huajuapán de León. (2017). Cédula Política y Administrativa, artículos 16, 18, 19 y 20. Archivo oficial. *Gaceta Municipal de Huajuapán de León. Periódico Oficial de la Ciudad de Huajuapán de León, Oaxaca*, año 4, t. 1.
- Galindo, E., & Palerm, J. (2016). Sistemas de agua potable rurales. Instituciones, organizaciones, gobierno, administración y legitimidad. *Tecnología y ciencias del agua*, 7(2), 17-34. Recuperado de <http://www.revistatyca.org.mx/ojs/index.php/tyca/article/view/1137>
- Galindo-Escamilla, E., & Palerm-Viqueira, J. (2007). Pequeños sistemas de agua potable: entre la autogestión y el manejo municipal en el Estado de Hidalgo, México. *Agricultura, Sociedad y Desarrollo*, 4(2), 127-145. Recuperado de

http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-54722007000200003&lng=es&tlng=es

Galindo-Escamilla, E. (2007). *Organización social para el uso y manejo de jagüeyes: el caso de la zona norte de los Llanos de Apan en el estado de Hidalgo, México* (tesis de Maestría en Estudios del Desarrollo Rural). Colegio de Postgraduados, México.

Gómez, N. (2018). *Por primera vez en 60 años protestan los habitantes de la colonia del Maestro en Huajuapán de León*. Recuperado de <https://imparcialoaxaca.mx/los-municipios/226334/por-primera-vez-en-60-anos-protestan-habitantes-de-la-colonia-del-maestro-de-huajuapán-de-león/>

Guba, E. G., & Lincoln, Y. S. (1981). *Effective evaluation: Improving the usefulness of evaluation results through responsive and naturalistic approaches*. San Francisco, CA: Jossey-Bass.

Guber, R. (2001). *La etnografía. Método, campo y reflexividad*. Bogotá: Grupo Editorial Norma. Etnología 2. Antropología social – Investigaciones I. Tít. II. Serie 305.8 cd, 20 ed. Recuperado de <https://antroporecursos.files.wordpress.com/2009/03/guber-r-2001-la-etnografia.pdf>

Guevara-Gil, A., & Nuñovero-Cisneros, L. (2019). Del dicho al hecho hay mucho trecho: sobre la gestión integrada del agua en el Perú. *Derecho & Sociedad*, (51), 59-69. Recuperado de <http://revistas.pucp.edu.pe/index.php/derechoysociedad/article/view/20858>

- Gumeta-Gómez, F., Durán, E., & Bray, D. B. (2016). Multilevel governance for local management of drinking water in Latin America: Case studies from Costa Rica, Honduras and Mexico. *Acta Universitaria*, 26, 3-13. DOI: 10.15174 / au.2016.1070
- Hufty, M. (2011). Investigating policy processes: The Governance Analytical Framework (GAF). In: Wiesmann, U., & Humi, H (eds.). *Research for sustainable development: Foundations, experiences, and perspectives* (pp. 403-424). Recuperado en https://www.researchgate.net/publication/216756471_Investigating_policy_processes_The_Governance_Analytical_Framework_GAF
- INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2018). *Marco Geoestadístico Nacional*. Recuperado de <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=889463674658>
- INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2017). *Encuesta Nacional Agropecuaria*. Recuperado de <https://www.inegi.org.mx/programas/ena/2017/>
- INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2015). *Resultados Definitivos de la Encuesta Intercensal 2015*. Aguascalientes, México: Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
- INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2005). *II Censo de Población y Vivienda 2005*. Recuperado de <https://www.inegi.org.mx/programas/ccpv/2005/default.html#Tabulados>

- Instituto de Hidrogeología UTM. (2016). *Programa para el plan de manejo integral de la cuenca alta del río mixteco*. Recuperado de http://www.utm.mx/transparencia/Articulo_70/Fraccion_XLVIII/2017/2doTrimestre/ESTUDIOS_HIDROLOGICOS_SISTEMA_DE_AGUA_HUAJUAPAN_DE_LEON/FichasTecnicasProyectoCARM_01.pdf
- Martínez, N., & Espejel, I. (2015). La investigación de la gobernanza en México y su aplicabilidad ambiental. *Economía, Sociedad y Territorio*, 15(47), 153-183. Recuperado de <http://www.scielo.org.mx/pdf/est/v15n47/v15n47a7.pdf>
- Méndez-García, E. M. D. C., & Fuente-Carrasco, M. E. (2020). De los sentidos vernáculos del agua a su defensa. La experiencia de los sembradores de agua zapotecos del Valle de Oaxaca, México. *Cultura y Representaciones Sociales*, 14(28), 142-177. Recuperado de <http://www.culturayrs.unam.mx/index.php/CRS/article/view/687/pdf>
- Mishler, E. (1990). Validation in inquiry-guided research: The role of exemplars in narrative studies. *Harvard Educational Review*, 60(4), 415-443.
- Murillo, D. (coord.) (2012). *Gobernanza del agua, conceptos, consensos y disensos. La gobernanza del agua: un desafío actual. Hacia una mirada crítica del concepto y de su aplicación*. Jiutepec, México: Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.
- Mussetta, P. (2009). Participación y gobernanza. El modelo de gobierno del agua en México. *Espacios Públicos*, 12(25), 66-84. Recuperado de <https://www.redalyc.org/pdf/676/67611350005.pdf>

- Natera-Peral, A. (2005). La gobernanza como modo emergente de gobierno y gestión pública. *Gestión y Análisis de Políticas Públicas*, 33-34. DOI: <https://doi.org/10.24965/gapp.vi33-34.391>
- Pacheco-Vega, R. (2014). Intermunicipalidad como un arreglo institucional emergente: el caso del suministro de agua en la zona metropolitana de Aguascalientes, México. *Revista de Gestión Pública*, 3(2), 207-234.
- Palerm, Á. (1973). *Obras hidráulicas prehispánicas en el sistema lacustre del Valle de México*. México, DF, México: Secretaría de Educación Pública, Instituto Nacional de Antropología e Historia.
- Palerm-Viqueira, J., & Martínez-Saldaña, T. (2013). *Antología sobre riego: instituciones para la gestión del agua; vernáculas, alegales e informales*. Recuperado de http://jornada.pucp.edu.pe/derecho-de-aguas/wp-content/uploads/sites/8/2013/07/Antologia_Instituciones.pdf
- Paz, M. F. (2008). Tensiones de la gobernanza en el México rural. *Política y Cultura*, (30), 193-208. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S018877422008000200009&lng=es&tlng=es
- Peña-Santana, P., & Levi-Lattes, E. (1989). *Historia de la hidráulica en México: abastecimiento de agua desde la época prehispánica hasta el porfiriato*. Recuperado de http://repositorio.imta.mx/bitstream/handle/20.500.12013/965/IMTA_023.pdf?sequence=1&isAllowed=y

- Rivera, P., & Aguilar, A. G. (mayo, 2015). La gestión integral del agua en zonas urbanas: caso de estudio Zacatecas-Guadalupe, México. *Tecnología y ciencias del agua*, 6(3), 125-142. Recuperado de <http://www.revistatyca.org.mx/ojs/index.php/tyca/article/view/1195>.
- SAPAHUA, Sistema Administrador de Agua Potable y Alcantarillado de la Ciudad de Huajuapán de León. (2018). *Informe de cobertura municipal 2018*. Huajuapán de León, México: Ayuntamiento de Huajuapán de León.
- Tagle-Zamora, D., Caldera-Ortega, A. R., & Fuente-Carrasco, M. E. (2019). Normatividad, gestión pública del agua y ambientalismo de mercado en México: un análisis desde los proyectos políticos (2012-2018). *Tecnología y ciencias del agua*, 10(2), 01-34. DOI: Recuperado de <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2019-02-01>
- UNESCO, Organización de las Naciones Unidas para la Educación, la Ciencia y la Cultura. (2006). *El agua una responsabilidad compartida. 2do. Informe de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos en el Mundo. Resumen Ejecutivo*. Recuperado de https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000144409_spa
- WWAP, World Water Assessment Programme. (2015). *Water Policy, PNUMA-DHI Centro para el Agua y el Medio Ambiente. (2009). Integrated Water Resources Management in Action*. Recuperado de <https://www.un.org/spanish/waterforlifedecade/iwrm.shtml>

DOI: 10.24850/j-tyca-2021-03-07

Articles

Impacts of climate change *versus* land use change on recent Lijiang River flood regime, South China

Impactos del cambio climático frente al cambio del uso del suelo en el reciente régimen de inundaciones del río Lijiang, Sur de China

Junfeng Dai¹

Saeed Rad², ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6925-8657>

Jingxuan Xu³

Sytharith Pen⁴, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5359-5330>

Lei Gan⁵, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8871-9834>

Xiaobing Chen⁶

ChenWenjiong Yu⁷

Shuaipu Zhang⁸

¹Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin, China / Guangxi Collaborative Innovation Center for Water Pollution Control and Safety in Karst Area, Guilin University of Technology, Guilin, China, whudjf@163.com

²Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin, China, saeedrad1979@gmail.com

³Guilin Water and Resources Bureau, Guilin, China, xujingxuan01@163.com

⁴Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin, China / Faculty of Hydrology and Water Resource Engineering, Institute of Technology of Cambodia, Cambodia, sytharithpen@yahoo.com

⁵Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin, China, allen_gl2006@163.com

⁶Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin, China, jayvision_chen@126.com

⁷Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin, China, ycwj0210@sina.com

⁸Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin University of Technology, Guilin, China, shuaipuzhang@nwsuaf.edu.cn

Corresponding author: Saeed Rad, saeedrad1979@gmail.com

Abstract

Rapid development synchronized with human-caused climate change, have induced several critical environmental challenges in south China. The current work compares the drivers of hydrological flux changes and flood reoccurrences in the Lijiang River basin. Using satellite images, SWAT and HEC-HMS models, Mann-Kendall and Minitab trend tests, analysis on climatic as well as land use/land cover changes (LULCC) were carried out statistically. Daily hydrometeorological data were quantitatively analyzed during 1967-2016 for fluctuation regime and pattern recognition. A more uneven rainfall pattern in recent decades was found aligned with the excessive runoff. The average temperature and relative humidity have continuously increased by 0.96 °C and decreased by 3 %, respectively during the last 50 years. Land use maps were used to observe the watershed land conversion during pre/post-development via GIS. Although up to 76 % increase in urbanized areas was detected; however, only 0.6 % of LULCC was noticed which had a 0.1 % change in the curve number (CN) in the entire watershed. HEC-HMS model results revealed negligible changes of hydrographs with and without LULCC. Our study suggests that the main cause of the recent flood upward trends is ascribed to the precipitation pattern changes as a response to global warming, rather than LULCC. The result is underpinned by a rise in the extreme intensity rainfall event's frequency. The need for sustainable development to adapt to the new situation was supported by the outcomes.

Keywords: Land use change, Climate change, Lijiang basin, HEC-HMS, SWAT, Mann Kendall, Minitab.

Resumen

El cambio climático causado por el hombre, sincronizado con el rápido desarrollo en el sur de China, ha inducido varios desafíos ambientales críticos en dicha región. Este trabajo compara los impulsores de los cambios del flujo hidrológico y la recurrencia de inundaciones en la cuenca del río Lijiang. Se llevaron a cabo análisis estadísticos de los cambios climáticos y de uso/cobertura de la tierra (LULCC) utilizando imágenes satelitales, los modelos SWAT y HEC-HMS, pruebas de tendencia de Mann-Kendall y Minitab. Los mapas de uso del suelo se utilizaron para observar la conversión del suelo de la cuenca hidrográfica durante el desarrollo previo/posterior a través de GIS. Aunque se detectó un aumento de hasta el 76 % en las áreas urbanizadas, sólo el 0.6 % de LULCC se notó en toda la cuenca y había causado un cambio de 0.1 % en el número de curva (CN) en toda la cuenca. Los resultados del modelo HEC-HMS revelaron cambios insignificantes de hidrogramas con y sin LULCC. Los datos hidrometeorológicos diarios se analizaron cuantitativamente durante 1967-2016, para determinar el régimen de fluctuaciones y el reconocimiento de patrones. Se encontró un patrón de lluvia más desigual en las últimas décadas vinculado con una escorrentía excesiva. La temperatura media y la humedad relativa han aumentado continuamente en 0.96 °C y disminuido en un 3 %, respectivamente, durante los últimos 50 años. Nuestro estudio sugiere que la causa principal de las recientes tendencias al alza del volumen de escorrentía se atribuye a los cambios en el patrón de precipitación como respuesta al calentamiento global en lugar de LULCC. El resultado está respaldado por

un aumento en la frecuencia del evento de lluvia de intensidad extrema. Los resultados respaldaron la necesidad de un desarrollo sostenible para adaptarse a la nueva situación.

Palabras clave: cambio de uso de la tierra, cambio climático, cuenca del río Lijiang, HEC-HMS, SWAT, Mann Kendall, Minitab.

Received: 10/02/2020

Accepted: 23/08/2020

Introduction

Human impacts on the environment and landscape have drastically increased to a much larger scale since the industrial revolution. This rapid development by the growing population (UN, 2017) has imbalanced the ecosystem in some regions. Massive land use changes, ongoing production of greenhouse gasses, deforestation, vegetation deterioration, conversion of the natural lands to cultivated or/and irrigated farms, and additive expansion of cities have caused a number of changes including shifts in basins flood regimes. Accelerated human-caused global warming in the northern hemisphere, driven by the “greenhouse effect” is exemplified by numerous studies. According to the intergovernmental

panel of climate change (2007), the near-surface temperature has increased by 0.74 ± 0.18 °C since the mid 20th century. This has caused irregular rainfall patterns, flood, and drought in different regions (Parry *et al.*, 2007), besides the changes in water supply and demand (Petra, 2002).

Aligned with the temperature rise in the globe, China has experienced warmer periods in the past decades. A 0.55 °C incremental temperature in a decade was reported in south China (He *et al.*, 2010). More precipitations that vary in space and time, as feedback to global warming, is the result of more water vapor in the atmosphere (IPCC Report, 2007). Combined with urbanization, excessive rainfall can cause more runoff and floods, especially in a monsoon dominated climate in south China which has an uneven distribution characteristic of rainfalls during the year.

To understand the nature of the variables in every phenomenon is a prerequisite for a sensible attempt to predict future requirements. As per literature, various parameters can impact the quantity of runoff in a watershed. A study on the climate changes effects on the Yanggong river basin concluded that the recent streamflow intensifications are due to variations of groundwater, snowmelt, and rainfalls in response to climate change and specifically raise in average temperature between 1979 and 2006 (He *et al.*, 2010). Likewise, Shao, Guan, Zhang, Yu and Zhu (2018) observed that the upward trends in the streamflow in Erdos plateau (northwest China) are more affected by the additive temperature than land use changes in the past few decades. However, another study (Li, Liu, Wen-Zhao, Xun-Chang, & Fen-Li, 2009a) revealed that climate and land use changes in the Loess plateau have caused a drop in the amount

of runoff. Cao *et al.* (2018) using the SWAT model studied the recent 10 years meteorological data and showed that the amount of evapotranspiration in Lijiang watershed is mainly controlled by land use type, while surface and groundwater are strongly depended on precipitation. Applying the same model in northwest china, the land use type was shown to be the influencing factor for the raise of runoff quantity (Wang, Kang, Zhang, & Li, 2008).

The interactions between land use / land cover and climate change, human activities, and their impacts on runoff are known to some extent. However, considering the current trends in developing countries, yet there is a need to research in this area to inform future possible sustainable development. Based on reports, more than 30 % of the tropical forests in Southeast Asia were changed by the human at the beginning of the 20th century (Lambin & Geist, 2003). Arable lands have intensively expanded in the last century as per FAO (2016) especially that new irrigation systems are developing yet (Rad *et al.*, 2018; Lei *et al.*, 2018). New technologies like satellite imagery or analytical tools have equipped researchers to analyze data on a larger scale. Analytical methods such as the Mann Kendall trend test as well as Minitab were used for big data analysis of climatic variables in different studies (Gomes-de-Souza-Mendes, Cecilio, Zaneti, & Dos-Santos, 2019; Jiang *et al.* 2019). A four years landscape composition analysis for Lijiang catchment was done in 2016 to show the mutual interactions between human and landscape using GPS data as well as remote sensing images and it was concluded that the human activity impacts on the environment overall causes scarce of the natural resources (Li *et al.*, 2016). Hydraulic/ hydrological models

such as the well-known HEC-HMS are applied widely to determine the current and forecast the future changes in watersheds (Dong & Li, 2004).

Land-use change causes (Cao *et al.*, 2017) and impacts (Liu & Liu, 2018) have been studied in many areas of the country recently; however, less research has been conducted in the Lijiang river basin (Guilin). Most Lijiang River researches have focused on runoff quantity (Jiangxuan & Junfeng, 2018), quality (Jianhui, Jian, Rui, & Yuan-Yuan, 2018), ecological and habitats (Li *et al.*, 2015), as well as meteorological measurements (Junfeng, Huan, Xin, Rong-Jie, & Xin-Jian, 2011) while the interplay of human activity and flood regimes in this area are poorly understood. A 30-year analysis of the Li river runoff quantity indicated a relatively stable runoff quantity during the study period (Cheng, Chunqing, & Junchun, 2005). Peili, Jun-Feng, Xin-Jian, Chun-Qing and Rong-Jie (2011) analyzed the influencing factors on pan evaporation changes between 1980 and 2003 in Lijiang watershed and observed no additive trend on the temperature change. One of the land-use change impacts researches in the Lijiang watershed was done by Xiang *et al.* (2009) who reported a significant land use transformation in the upper reaches of Li River during 1991-2006 which results in a decline in various ecosystem service values. New research shows the different impacts of locals and tourist populations on the LULCC in some parts of the Lijiang basin using satellite imagery (Li *et al.*, 2017).

The objective of this study is to correlate the changes in climatic indexes as well as the human impacts (LULCC) on flood frequency and quantity fluctuations during the last 50 years in the Lijiang basin as a case study. The karst green landscape of the Lijiang River (Figure 1) attracts

millions of tourists every year to visit the scenic areas around the Li River (Guilin Chorography Office, 2011).

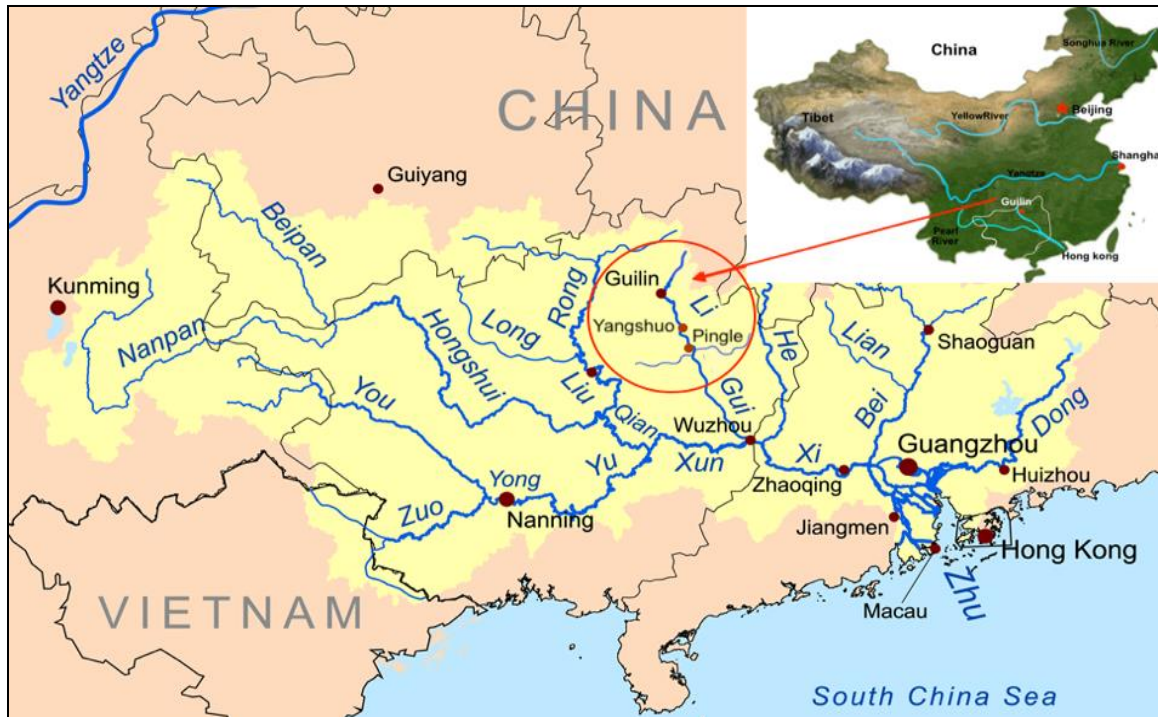


Figure 1. The study area of Lijiang River basin.

These tourist areas are mainly developed after the year 1990 (Le-Treut *et al.*, 2017), as before that the urbanization progress in China was slow and only from 1990 ~ 2000 started to increase. Impacted by economic growth after the year 2000, the urbanization rate grew at an average annual rate of 1.3 % (Chuanglin, 2018). A report claimed that in the year of 2014 around 30 million visitors visited the Lijiang (Li *et al.*, 2016) and it increased to 40 million in 2015 (Li *et al.*, 2017), while the local population is five million people. This has provided rapid economic

development for the region; however, environmentally it has caused several issues as well since the infrastructures have not been developed parallel to environmentally handle this crowd. This work aims to analyze and uncover the reason behind the recent more frequent floods in the three main zones (Guilin, Yangshuo, Pingle) of the Lijiang watershed.

Materials and methods

Site description

Lijiang is located in Guangxi province, south China. The main river resources are originated from Maoer Mountain, at the northern border of the state. The river flows 213 km from north to south where it merges the famous Pearl River (the 3rd largest river of China), as one of the 8 tributaries of Pearl River and it finally releases into the South China Sea. The watershed area in total is 11 378 km² which is divided into three subbasins. First, the northern part, as the smallest, is Guilin subbasin with a total area of 2 590 km² (23 % of the watershed). This fan-shaped subbasin in the upstream has a subtropical monsoon and a high amount

of annual rainfall (Guo, Fang, & Jun-Feng, 2011) for around 1 900 mm on average (Figure 2). Geomorphologically, a major portion of it is steep or mountains with a complex forest and woodland coverage (Jin *et al.*, 2016). The middle part of the watershed is Yangshuo with a 2 998 km² area (26 % of the watershed), less gradient, and average annual precipitation of 1 540 mm. Lastly, the southern part of the watershed is Pingle which is the biggest subbasin too. The total area in this zone is 5 790 km² as 51 % of the watershed with the lowest urbanized rate and an average annual rain of 1 375 mm.

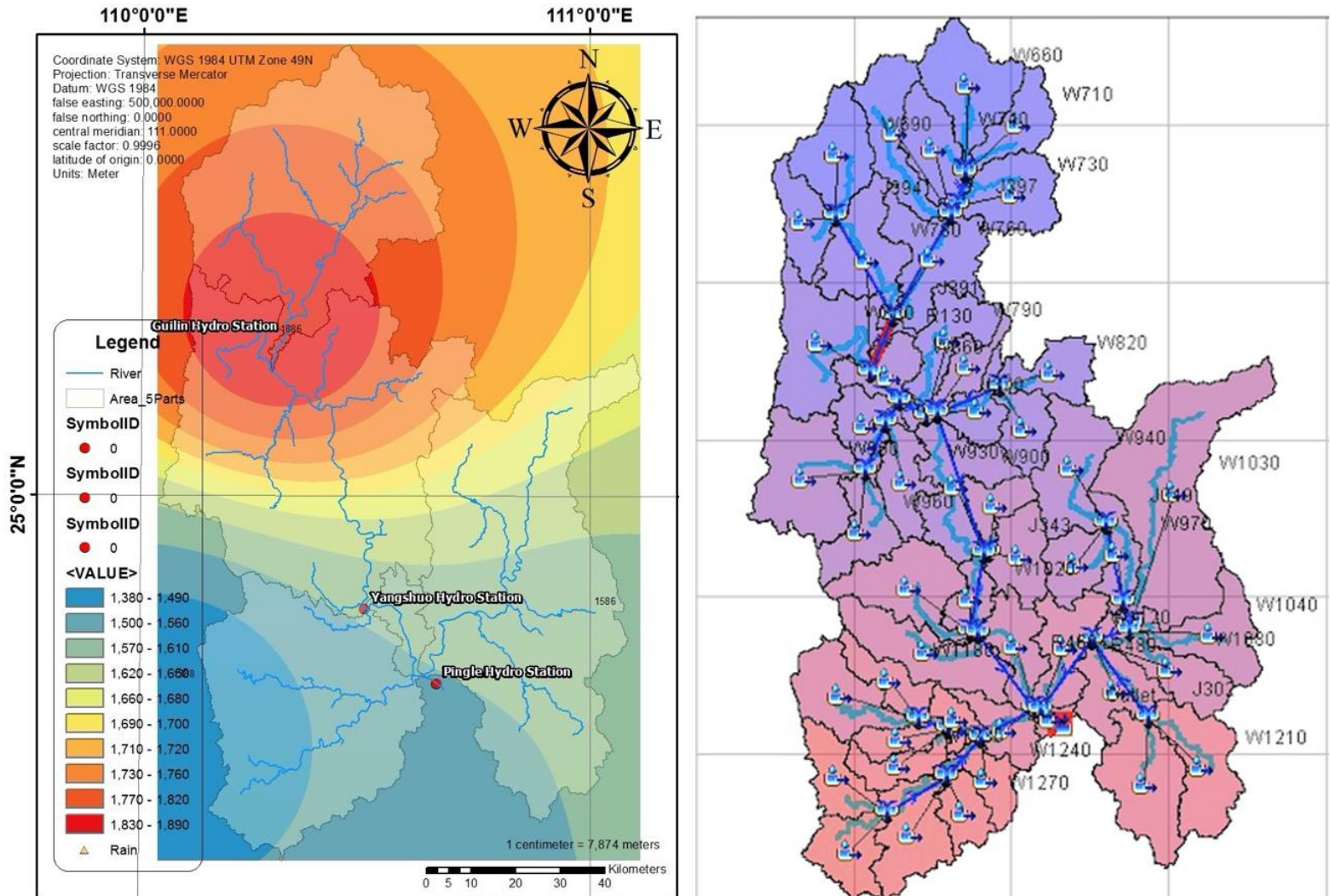


Figure 2. Zonal distribution of rain in the study area of Lijiang basin.

Since most of the scenic spots are around the Lijiang River, hence the majority of the related developments, such as tourism service providers, are located close to the river. Therefore during the raining season, if there is an excessive runoff, these would be the first flooded areas. Moreover, these cities all are located at their respective subbasin's outlets and so

the hydrological stations. With shorter intervals lately, the latest Yangshuo flood is recorded in June 2020 (abcnews, 2020).

Applied methods

Half-century hydrological data (rainfall, runoff, relative humidity, and temperature 1967-2016) were acquired from local hydrometeorological stations of three respective sites (Guilin, Yangshuo, and Pingle), while temperature and relative humidity were collected from additional three weather stations too (Lingui, Xingan, Lingchuan). Land use maps from the earliest (1980), to the latest available image (2013) were obtained from China Geographical Information Monitoring Cloud Platform (GIM Cloud) to observe the pre and post-development urbanization rates. Although analyzing hydrological and land use data should be mutually done for the same period of time, however, it was not possible due to the fact that the first available land use image of the watershed is from 1980. Moreover, this image (1980) could sufficiently present the latest predevelopment condition of the basin's land use situation in order to compare with the post-development changes.

To start, the runoff data was analyzed to find out the trends and significant changes in the amount of precipitation and storm water during the time via two trend testing methods including Minitab as well as the

Mann Kendall trend tests. Mann Kendall trend test is a formulated non-parametric statistical test applicable to detect any monotonic trend in sequential order data for a prolonged time series (Yue & Wang, 2004) and has widely been used in hydrology (Halefom *et al.*, 2018). In Minitab, the P values for 4 tests (clustering, mixtures, trends, and oscillation) were obtained to examine the existence of possible trends in the amounts of rainfall and runoff.

After the runoff pattern recognition, its two possible drivers (land use change and climate change) were studied via the Soil and Water Assessment Tool (SWAT) model, and Hydrologic Modeling System (HEC-HMS) to detect the probable correlations. The well-known HEC-HMS model with its extensions has been widely used to analyze and forecast the hydrological situation of watersheds in China (Li *et al.*, 2009b). Pre and post-development scenarios were examined via HEC-HMS to compare the situations in these two time periods.

For the land use/land cover change (the first driver), to evaluate the hypothesis and the likelihood of correlating the flood with the LULCC, high grid resolution satellite images (spatial resolution of 30 m) were obtained. The catchment area boundary map was delineated based on the Digital Elevation Model (DEM) as well as the existing vector data of the Li river network. Later, the land use and watershed boundaries were embedded in ArcGIS (10.2 version). To identify the land use map in the watershed, based on ArcMap, the DEM data as well as the actual river network data were loaded to generate the watershed and its three subbasins boundaries. Remote sensing data was loaded by the Hydrologic Response Unit (HRU) module of the model. The land use types classified into five

groups for simplification (include farm, woodland, grassland, water, and urbanized land). The raster data were quantified according to identified color codes for different land use types. The remote sensing data were automatically tailored according to watershed boundaries, and the area ratios of different land use types were obtained according to pixels counting to calculate the proportion of land use transformation in each sub-basin through the HRU analysis report. Using GIS via raster calculator (according to land use and soil maps), the curve numbers (CN) of the watershed, averagely (which can impact the produced peak flood), from 1980 to 2013 were compared to identify the changes. Lastly, the produced flood hydrographs of pre and post-development for a 50-years return period were analyzed.

Having 50 years of rainfall-runoff data, HEC-HMS was used to produce the basin and its subbasins unit hydrographs in order to analyze and forecast different scenarios aligned with the objectives. Snyder's synthetic unit hydrograph (SUH) (Bhunia, Panda, & Goel, 2011) of 24-hrs rainfall for 50 years return period; which is for basins with more than 250 km² area; was applied in HEC-HMS and then calibrated via SCS method. Hyfran Plus program (*hydrological frequency analysis PLUS*) was used to calculate the maximum discharge rate per second (the expected hydrograph peak) for different return periods in the three subbasins. It can also check the homogeneity as well as the independency of the given data. Then the calculated unit hydrograph (SUH) produced by HEC-HMS later was calibrated in terms of hydrograph peak discharge and or base time for the same volume of the flood. Lastly, the produced hydrographs of each subbasin as well as the watershed outlet (Pingle) were obtained

for certain return periods by multiplying its obtained effective rain in SUH and taking into consideration the lagtime at each hydro station. Moreover, the Linear *Muskingum* method (Geem, 2011) was used in the HEC-HMS model to take into account the prism and wedge storage, which is dependent on topography and geomorphological characteristics of the watershed.

Climatic indexes, as the second probable causes of the runoff, were analyzed statistically. For this purpose, daily rainfall data were investigated to monitor the fluctuations in each subbasin comparatively. Using non-parametric analysis, the Mann Kendall trend test applied to identify the significant monthly and yearly increasing/decreasing trends, regardless of the randomness nature of individual rainfall events. This could demonstrate if the fluctuation of runoff during the study period is a response to the variations in precipitation. Temperature and relative humidity records also were examined to find the trends and potential links, since precipitation is thought to mainly result from the nature of these two, in general.

Results

Runoff and Rainfall Trends

Looking into the data in time series of five decades (Figure 3), runoff volumes show a continued upward trend of June across the watershed unlike for May. Figure 3a shows the average monthly amounts of streamflow in m^3/s measured in the three subbasins of the watershed during five decades comparatively. It also presents a shift of peak month from May to June. Moreover, the gaps between the recorded maximum-minimum values of the streamflow were found to be increased during the time.

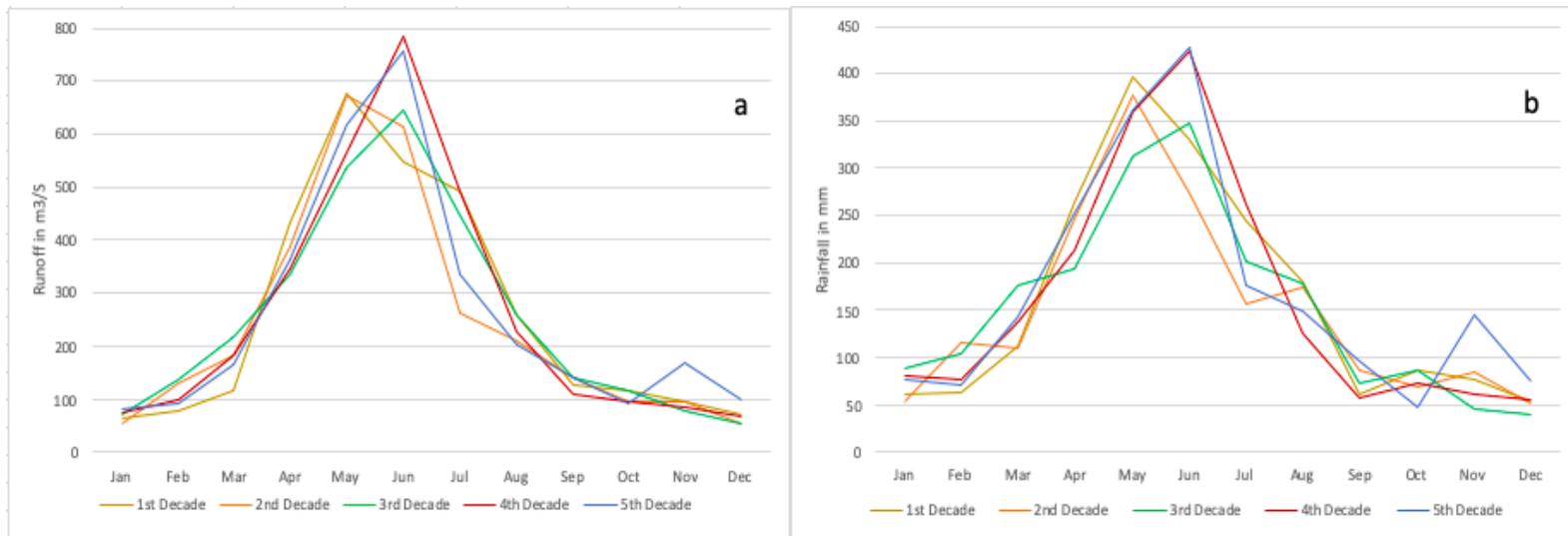


Figure 3. Average monthly runoff in m^3/s (a) and precipitation in mm (b) during five decades (1967-2016) in Lijiang watershed.

Figure 3b shows the fluctuation of the average monthly precipitation (in mm) in each 10 years period in the entire catchment area (an average for all of the three subbasins). Likewise, the monthly rainfall upward trends were significant for March and June. However, since the magnitude of the precipitation in March in the region is very low compared to June, therefore, it could not cause any flood. A decreasing trend in April and May and a shift of peak month from May to June can be seen in which June instead has a constant upward trend that is significant in 2 stations. These upward trends of June in the past three decades and the shift of the peak month from May to June with a more uneven annual distribution pattern, all match with the runoff diagram (Figure 3a).

Nevertheless, since flood occurrence is more dependent on individual rainfall events than average values, Figure 4 is being plotted to provide a better understanding of the individual precipitation values and their reoccurrence frequency, besides the average analysis. The calculated values for 10-years return period precipitation in Guilin, Yangshuo, and Pingle (calculated via Bell method) were equal to 107.65, 86.04, and 80.03 mm, respectively. This graph shows the number of events per decade where the amount of rainfall in mm was 50% higher than the highest average monthly precipitation for each respective subbasin.

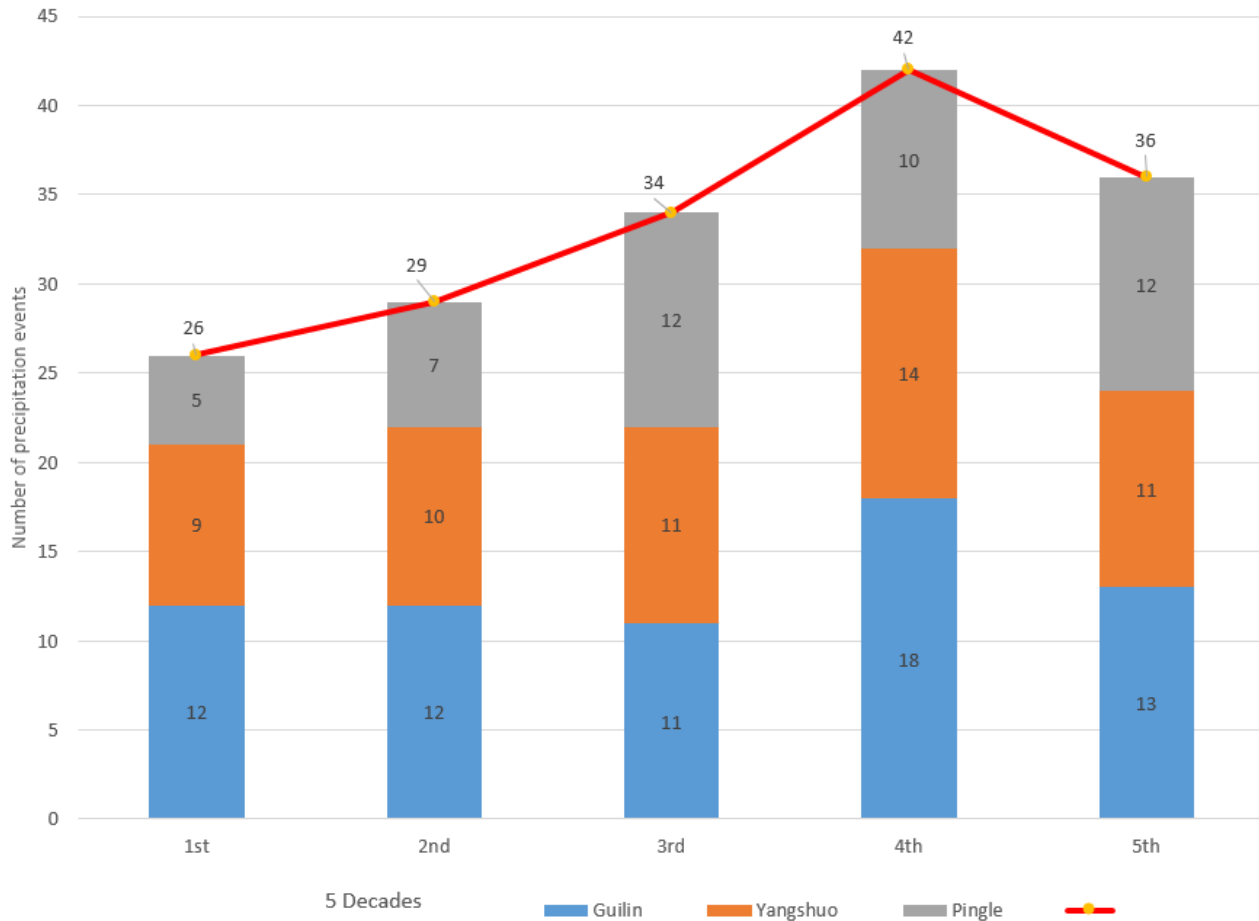


Figure 4. Number of rainfall events per decade in a single and/or multiple subbasins where by values recorded are more than 50% higher than the highest obtained average values in each subbasin.

Mann Kendall test results (Table 1) show that for the runoff trend, almost in all the three stations, the highest positive values (monthly) are obtained for June which for Yangshuo and Pingle are significant. Also in May and April, it decreased but not significantly. For the annual data, although the values for the runoff are positive; however, a low gradient

shows that the total magnitude of the streamflow had just slightly increased. The annual trend increasing (though not significant) in Guilin and Yangshuo and decreasing in Pingle. As for the Minitab trend test (Figure 5), the “P” values for clustering, mixtures, trends, and oscillation tests trend tests were obtained. The P values for clustering and trends show zero means there were no significant changes (no trend) in the data observed during the time, while the P-value of 1.00 for mixtures, and oscillation presents the normal seasonal changes as the loaded data was 24-hours rainfall data.

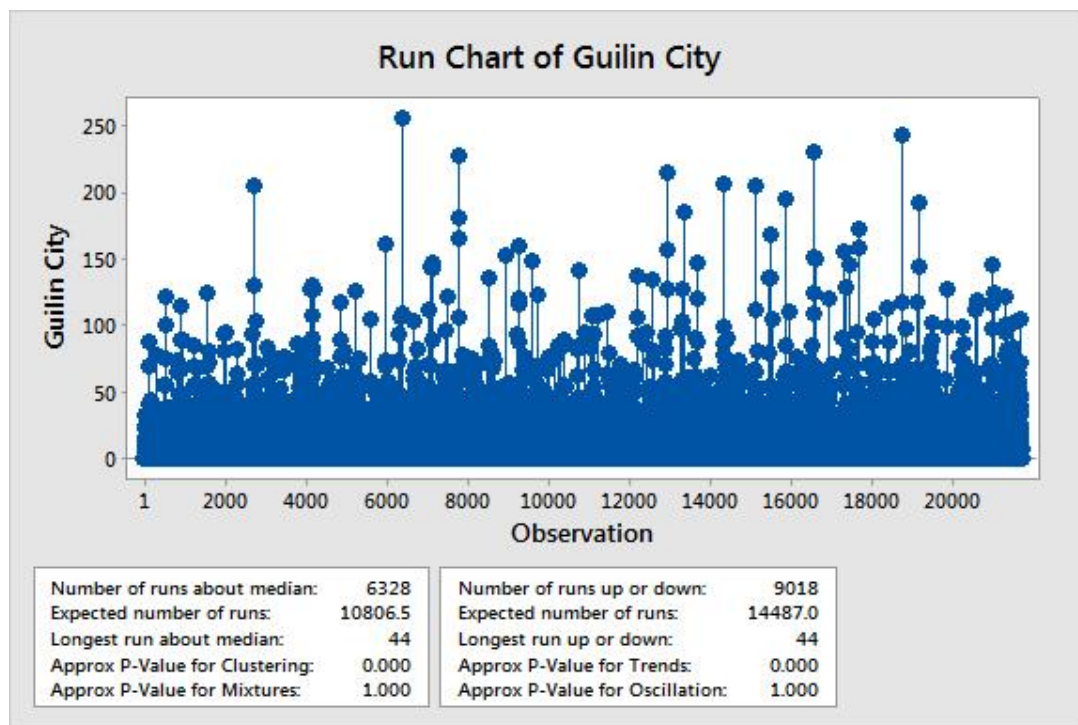


Figure 5. Minitab trend test (clustering, mixtures, trends, & oscillation) on 24-hours data (1957-2016). The X and Y-axis are the amounts of rainfall in mm and the number of time-series data points as observation.

Table 1. Results of Mann Kendall test statistic (Z-score) for annual and monthly runoff, precipitation, temperature and humidity during 1967-2016. *, **, & *** **bold** characters show statistical significance trend at 5 %, 1 % & 0.1 % or 95 %, 99 % and 99.9 % confidence level. - and + values indicate the decreasing/increasing trends.

	Station	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec	Annual
Runoff	Guilin	1.67	0.44	0.43	-1.57	-0.73	1.59	0.03	-0.93	0.47	1.08	-0.23	0.72	0.01
	Yangshuo	1.78	0.28	1.77	-1.41	-1.26	1.91*	0.65	0	0.88	0.85	-0.1	1.37	0.75
	Pingle	0.89	-0.08	1.86	-1.26	-1.58	1.97*	0.83	0.16	0.48	0.99	-0.13	1.05	0.65
Rainfall	Guilin	0.87	0.53	2.16*	-1.48	-1.53	2.2*	0.1	-0.79	1.2	1.74	1.24	0.77	0.68
	Yangshuo	0.7	-0.39	2.39*	-1.36	-1.51	2.11*	0.07	-0.55	0.41	1.88	0.81	0.79	0.97
	Pingle	0.56	-1.54	2.17*	-1.32	-2.58**	1.56	-1.12	2.36*	-1.1	1.64	0.64	0.62	-0.47
Temperature	Guilin	1.08	2.53*	1.63	3.29***	1.28	2.28*	1.03	2.13*	2.08*	3.35***	2.94**	0.43	5.68** *
	Yangshuo	1.59	2.55*	1.85	2.75**	1.25	1.04	0.06	1.56	1.82	3.02**	3.11**	0.59	5.15** *
	Pingle	1.08	2.16*	1.28	2.72**	1.8	1.59	1.08	2.46*	1.41	1.95	2.66**	0.25	4.5***
	Lingchuan	1.22	2.62**	1.83	3.61***	1.52	2.53*	1.47	1.99*	1.63	3.15**	2.53*	0.2	5.85** *
	Ling Gui	0.84	2.40*	1.39	3.01**	1.18	1.49	0.58	1.52	0.96	2.56*	2.15*	0.01	4.82** *
	Xing An	0.96	2.54*	1.92	3.30***	1.26	2.42*	1.31	0.67	1.01	2.42*	2.39*	0.21	5.15** *
Humidity	Guilin	-1.69	-0.79	-2.33*	-3.42***	-3.14**	-1.59	2.00*	3.66**	2.48*	2.26*	-1.26	2.12*	4.51** *

	Yangshuo	-1.66	-1.1	-1.3	-2.27*	-1.8	0.48	-0.37	- 2.17*	- 2.03*	- 1.45	-1.59	-2.0*	- 3.30** *
	Pingle	-0.96	-0.91	-1.3	-2.29*	-3.64***	0.26	-0.72	- 2.46*	-1.39	- 0.55	-0.76	-1.89	-2.80**
	Lingchuan	-0.81	0.35	-1.04	-1.74	-1.01	1.05	-0.72	- 2.73* *	- 1.26	- 1.51	-0.34	-1.4	-2.06*
	Ling Gui	-1.03	0.44	-0.07	-1.68	-1.47	0.42	-1.34	- 2.31*	-0.8	- 0.94	0.43	-1.42	-1.72
	Xing An	-1.1	-0.39	-1.84	-3.00**	-1.84	0.28	-1.89	-2.41	-1.53	- 1.22	-0.53	-1.4	-2.28*

Climate change (temperature and humidity)

Average daily temperature (°C) and relative humidity (%) during the study period were used to provide monthly amounts (in five decades) compared in 6 meteorological stations of the watershed. It was aimed to see if there is any correlation between the changes of these two climatic indexes and flood regime changes. The changes are summarized as Mann-Kendall results in Table 1, as well as shown graphically in Figure 6 (a, b).

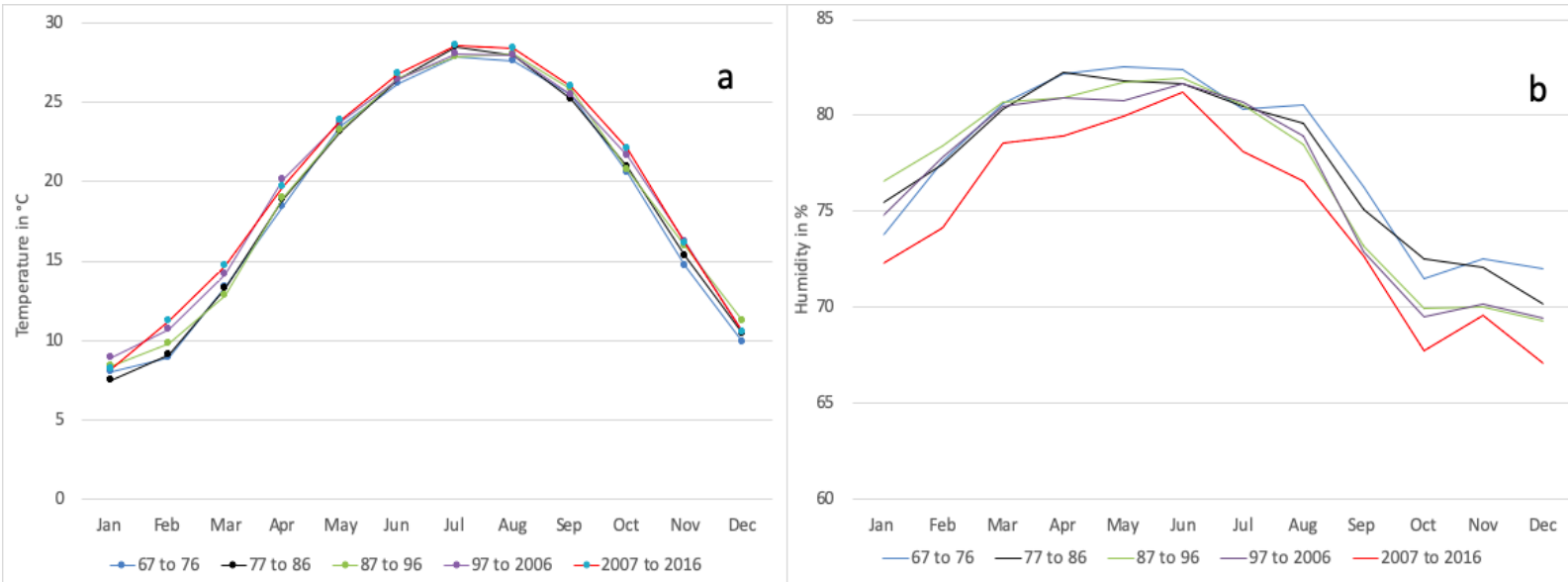


Figure 6. Average monthly temperature in mm (a) and relative humidity in % (b) comparison of five decades (1967 to 2016) in six Lijiang watershed meteorological stations.

Land use change trends

According to the land use maps, the form and structure of the landscapes in these three subbasins have just slightly changed during pre to post-development periods. The informative “a” and comparative “b” land use maps in Figure 7 show the situation as well as changes in the areas covered by each land use group. As can be seen in Figure 7b, the red color areas had a higher CN number in 2013 compared to 1980 and CN

has decreased for blue color spots while no changes for the rest of the yellow part. The following pie chart (Figure 8) presents the covered areas by each land use group in Lijiang watershed in km² as well as %, with the changes during time. The latest land use map of Guilin subbasin shows that out of total 2 590 km², lush woodlands (1 750 km²) and paddy fields (266 km²) with 68 % and 10 %, respectively are the major components of this zone while ponds and wetlands contribute the minimum coverage of the zone for 21 km². The subbasin mainly consisted of woodlands for more than 72 %, less than 17 % farms and orchards, more than 4 % grasslands, around 5 % construction (including rural areas), and 2 % covered by river, wetlands, and ponds (water), approximately.

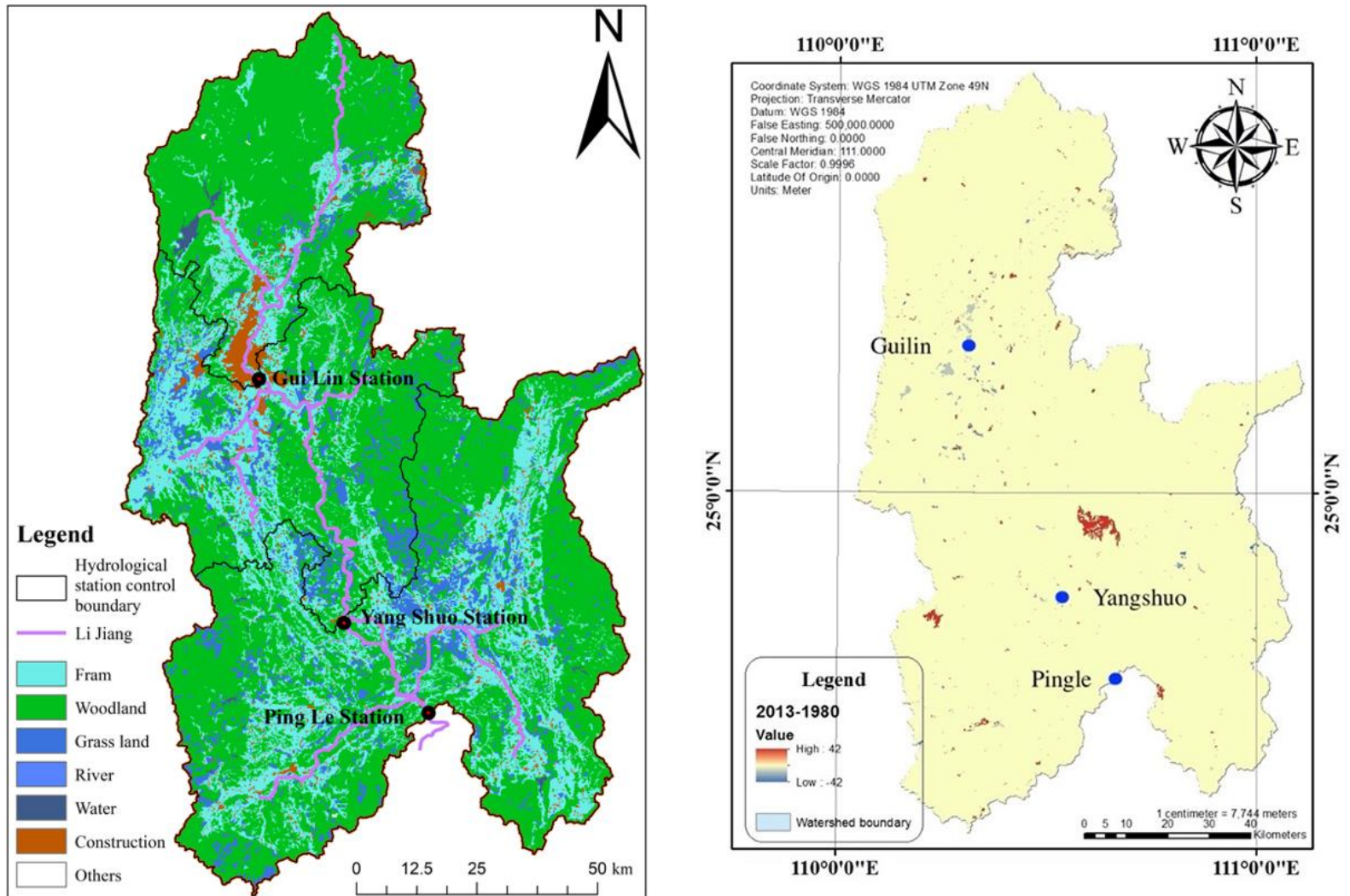


Figure 7. Lijiang basin land use maps for 2013 (a), and CN number changes comparison between 1980 to 2013 (b).

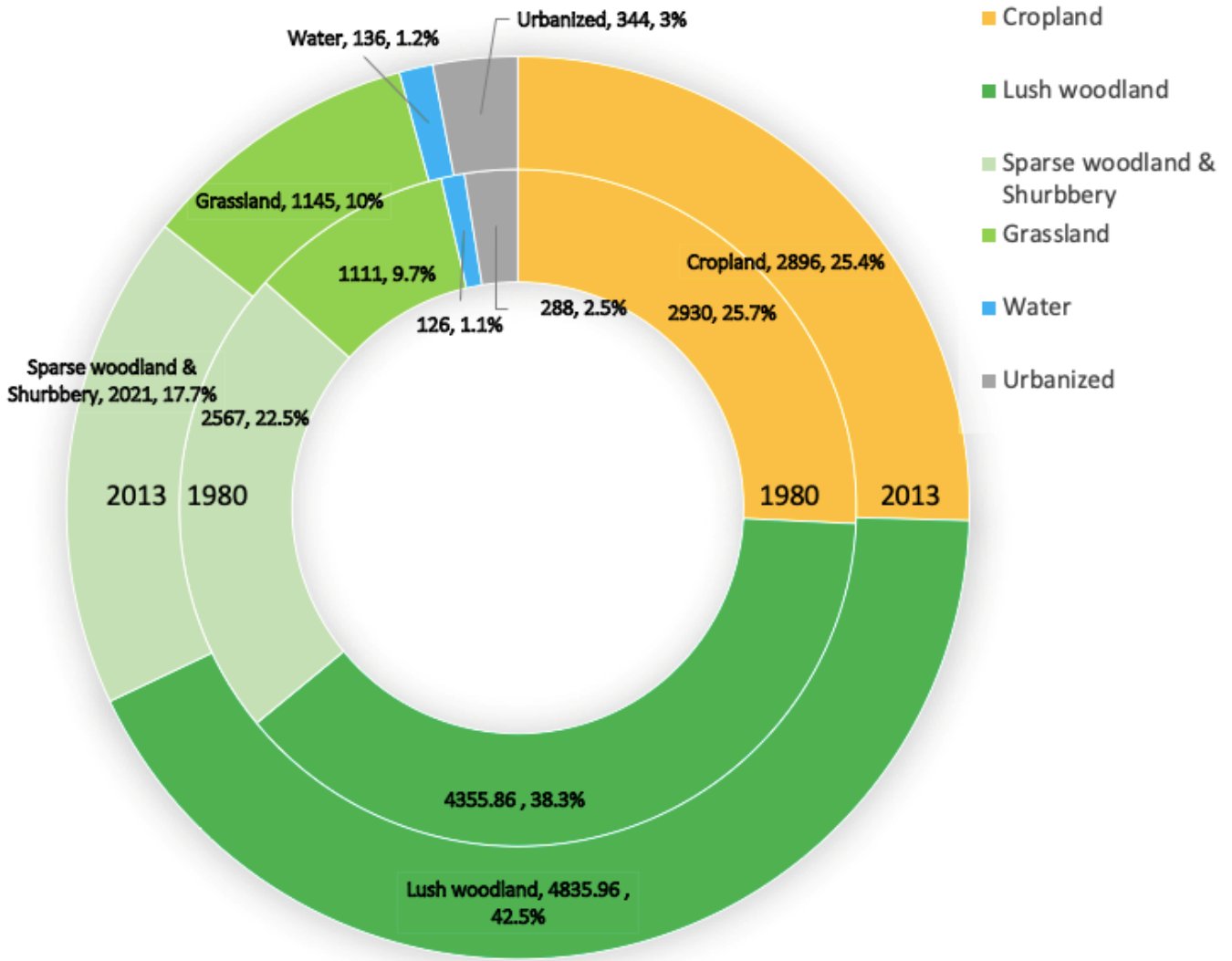


Figure 8. Land use groups area comparison (1980-2013) at Lijiang watershed in km² and %.

For the Yangshuo subbasin, the composition of the landscape, especially the green area is different than the upstream. The jungle surface (52 %), as well as its density, is remarkably lower than Guilin. In contrast, this 2 998 km² subbasin has considerable areas utilized for

agriculture (30 %), which are mainly rice cultivations. Here around 13 % of grasslands beside a 3 to 4 % urbanized lands and around 1 % water, make this subbasin different.

For Pingle; the last and the largest subbasin; woodlands are 59 %, farms are 27 %, and grasslands less than 11 %. It has the highest percentage of the green areas (farm + woodland + grassland) compared to Yangshuo and Guilin (97.12 % > 95.60 % > 92.97 %, respectively). A 480 km² sparse to lush woodland landscape transformations have occurred in Pingle. At the same time, it has the lowest percentage of urbanized areas in the watershed for 0.2 %; however, the highest rural area for 105 km². Agriculture is the main business in this area in which the area used for, is much bigger than in Yangshuo and Guilin (1 569 km², 892 km², 435 km², respectively). In general, the changes orientation in Guilin and Yangshuo were to reduce the natural resources and green areas and expand the manmade areas rapidly which might cause quicker concentration-time, in contrast with Pingle.

HEC-HMS model was used to estimate two hydrographs (98 % confidence level) for a 50-year return period precipitation (134 mm during six hours) in the three identified hydro stations of Guilin, Yangshuo, and Pingle (Figure 9). The applied changes in the CN number of the subbasins had a negligible impact on the produced hydrographs. The Nash–Sutcliffe efficiency of the Lijiang model was 0.972 which is highly reliable (Nash–Sutcliffe value ranges between $-\infty$ to 1 and defined to evaluate the predictive power of a hydrological model).

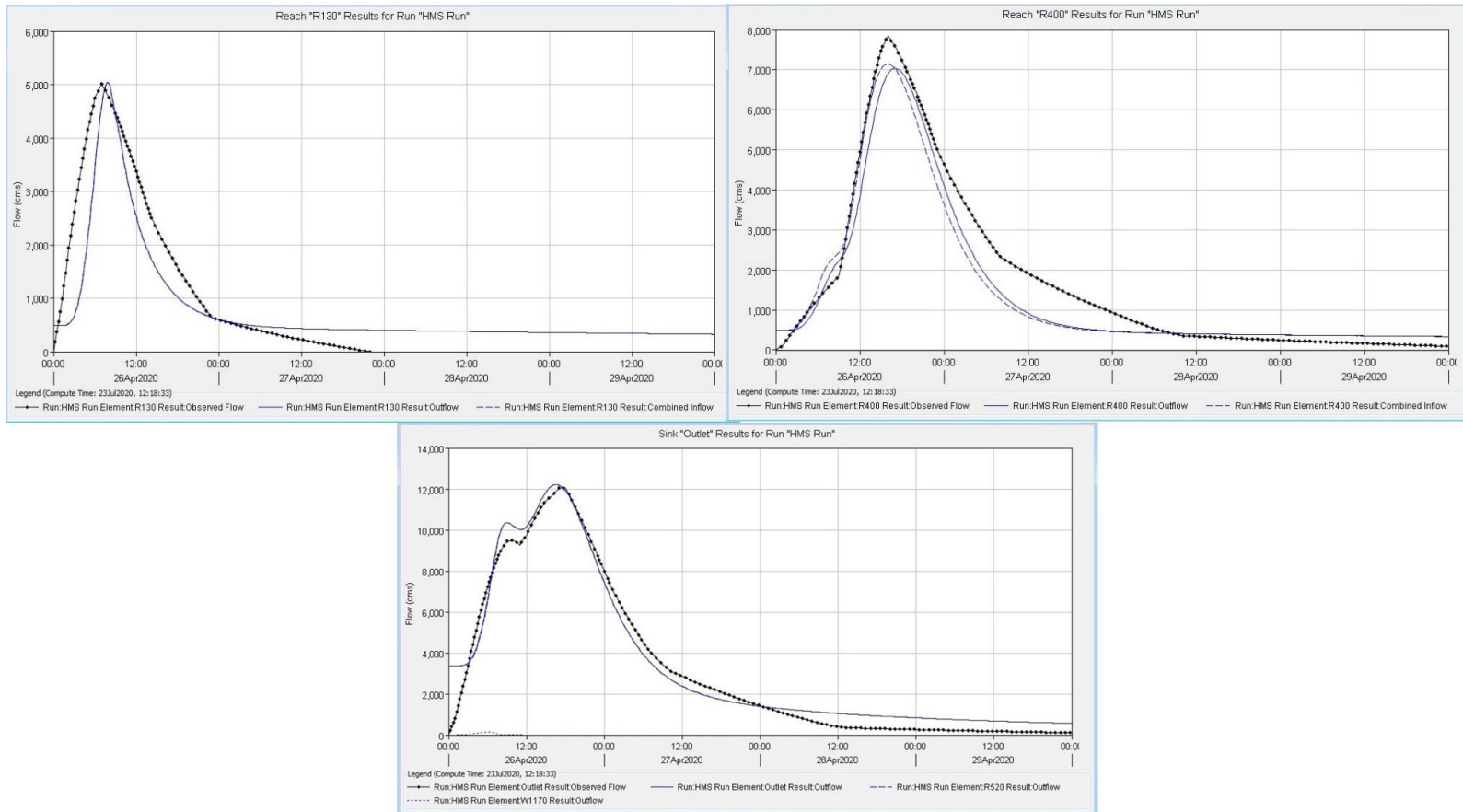


Figure 9. HEC-HMS 50-year return period at 3 Lijiang subbasins (m^3/s).

Discussion

As presented in the results, runoff has shown a number of changes such as: upward trend in June which was significant in Yangshuo and Pingle,

downward trends in Apr and May although not significant, a shift in the peak month that noticed from May to June, and slightly upward (but not significant) trend of annual values. Also, the increasing gap of extreme recorded values maximum-minimum reconfirmed the additive imbalanced runoff in the latest time series in which the graphs for the earlier decades are more bell-shaped, while sharper for the latest decade. Hence, here the impacts of land use, rainfall, and climatic indexes on runoff regime changes in the Lijiang basin have been discussed in detail.

Land use change impacts on flood in Lijiang

The urbanization of Lijiang watershed has started since 1993 (Liang & Liu, 1984) which is almost during the 4th and 5th decades of this study (where we had a higher flood reoccurrence), hence it was thought to analyze it as a possible driver behind the streamflow regime changes. In Guilin, the city population has raised rapidly over the past decades and the dense crowd has induced more land use changes consequently. The developments here are more on the conversion of woodlands and farms to industrial as well as residential areas to host the massive number of tourists. The industrial lands have multiplied around 13 times (from 1.45 to 18.76 km²) and urban areas have expanded for an additional one third in the year 2013 compared to 1980 which reflects how quickly the area is

developed. However, based on the land use maps in total, only 1.4 % (37 km²) of the subbasin have been urbanized.

Although there was a reduction (2 km²) in the ponds area during the city expansions, still around 21 km² of ponds and wetlands are functioning in this subbasin which means the more impervious pavements should not cause any shorter lag time or excessive runoff in latest decades. For Yangshuo, the LULCC was even half of Guilin in which 0.7 % (21 km²) of the subbasin's green areas were urbanized (17 km² to urban lands and 4 km² to ponds). In Pingle at the downstream; however, less than 0.2 % of the catchment area (10 km²) was impacted by the changes where the green areas were converted to urban lands and ponds partially (6 and 4 km², respectively). While 4.2 % of the entire Lijiang watershed area (480 km²) was positively changed from sparse to lush woodlands. Recently some areas covered by timbers in the watershed are expanded due to the government "Green policy" which encourages farmers to convert the sloped farms to timberland (Mao, Meng, & Wang, 2014) and reduce deforestation. However, as commercialized timberland areas, these may not be much expected to efficiently control the runoff.

According to HEC-HMS results, the three subbasins had close CN values such as Guilin 75.64, Yangshuo 77.68, and Pingle 77.84. Overall, based on Figure 7b, the CN value changes (influenced by the land use type and impermeable areas) were negligible across the watershed (less than 0.1 % higher, from an average CN number of 75.999 in 1980 to 76.069 in 2013). The simulated flood hydrographs using HEC-HMS presented in Figure 9 for a 50-years return period rainfall in the watershed; after applying these changes in CN number; were almost

identical with similar peak time and lagtime (lagtime was calculated via SCS method) for these two time periods (pre and post-development).

As hydrographs show, the peak value in Guilin (with 4900 m³/s of peak flood for 50 years return period) was much higher than in Yangshuo (2300 m³/s). Although less difference between the area and the amount of the calculated precipitation or CN for them, however, the slope difference (calculated via ArcHydro in GIS) in Guilin subbasin was 13.62 % compared to Yangshuo for 7.63 % slope (in Pingle was 12.74 % and 3910 m³/s). This slope difference will cause prism and wedge storages based on *Muskingham* formula (Das, 2007), which is due to the topography and geomorphological characteristics of the basin and produces a higher peak and shorter base time. The additive results of Hyfron plus for 50 years return period peak hydrographs in Guilin 4930 m³/s, Yangshuo 7590 m³/s, Pingle 11500 m³/s, were calibrated in Snyder SUH used in the model.

Assuming that negative impact means increasing the runoff and positive means reducing, overall the land conversion rate of the study area were as follows:

- 1- Woodlands: (+) 4.2 % of the watershed which was covered by sparse woodlands changed to lush woodlands. Also, (-) 0.6 % of the catchment's sparse woodlands were reduced.
- 2- Farms (mainly paddy field): decreased for (-) 0.3 % of the watershed.
- 3- Grasslands: increased for (+) 0.3 % of the watershed.
- 4- Water (ponds mainly): were expanded for (+) 0.1 % of the total catchment area.

- 5- Urbanized lands: increased for (-) 0.5 % of the entire watershed area (negative or positive show the impact on runoff only not the value).

To assess the total impact of LULCC, the following can be discussed. By equalizing the impacts of farm removal (-0.3 %) and grassland expansion (+0.3 %), these two can be taken out of our equation. Therefore, besides the 4.2 % woodlands density enhancement (sparse to lush woodland), we can suppose that 0.6 % of the woodlands are converted to urban areas (0.5 %) and water (0.1 %). The major increased areas of water (0.08 % of the basin or 8 km²) were due to the pond's expansion.

On the other hand, ponds are normally meant to detain a 10-years design storm, safely (Rad *et al.*, 2016). If properly located, they can collect the runoff of rains with a 95 % reoccurrence from an area of 100 times bigger than their surface area as per USEPA (1999). It means, even for up to 8% of the watershed being urbanized in future (now is 3 %), the current ponds must be able to collect excessive surface water (caused by urbanization) in 95 % of the rainfall events and reduce the peak flood in the remaining 5 % of less frequent but larger magnitude rainfalls.

Hence to conclude the LULCC impacts on floods in this watershed, the negative impacts of recent extra 0.5 % urbanized areas, are balanced with the positive impacts of the ponds and woodlands and it practically should not be able to contribute much into the increased runoff. These results were underpinned via HEC-HMS hydrographs and CN numbers in both scenarios. In total, 53.4 km² ponds/wetlands for 344.4 km² urban areas, plus the 480 km² new lush woodlands positive impacts in the catchment, are seemingly good enough to control the impermeability

effects of urbanization on the runoff; therefore, the LULCC impacts hypothesis is rejected.

Rainfall patterns change impacts on runoff regimes

Four important points were observed from rainfall data analysis which were *yearly, seasonally, monthly, and individual* rainfall data related. First, the annual upward trends of runoff were found to be not significant and this shows that although the rainfall patterns are more unequal during the year, but not much of extra precipitations (in total) were rained over the recent years. In other words, upward trends (excessive amounts) are balanced by downward trends across the year. This is shown in the rainfall trends (Table 1) in which no significant trend in annual data was detected and also in Pingle station the trend was downward. The same was underpinned by the Minitab rainfall trends test (Figure 5).

Second, for seasonal data more uneven patterns were noticed. Although the monsoon climate had heavily impacted the rainfall regimes of the Li river area, especially at the upstream which precipitation in this region is extremely uneven during the year, however, a more imbalanced rainfall pattern in the recent two decades was observed as per graph number 3b in which the amount of rainfall in summer was getting higher but spring and autumn lower in the latest two decades.

Third, for the monthly data, a shift of peak rainfall/runoff records from the month of May (during the earlier decades) to June (during the latest decades) was observed. Table 1 shows an upward gradient in the magnitude of precipitation for the month of June (beginning of the tourist season) which in Guilin (upstream) and Yangshuo (midstream) were statistically significant. This was aligned with the runoff trend test in which significant upward trends were found in Yangshuo and Pingle (downstream) since the rainfall's main impacts in producing runoff would be at the respective downstream of each subbasin. Certainly, this has caused the imbalanced amount of storm water in the river in the month of June as it is replicated in the runoff trends.

Fourth, in the daily data, higher extreme values were noticed during recent decades. Flood events are dependent on individual rainfalls situationally but not on average monthly or yearly values, hence more specifically the main cause of the floods can be found in the 4th diagram. In this plot, as reflected the number of single rainfall events with extreme values (equal or higher than the highest average monthly rainfall) in a single or multiple subbasins has increased during the past years. In the latest two decades, these kinds of events have increased between 38 % (in the 5th decade) up to 60 % (in the 4th decade) compared to the earliest decades, and an upward trend can clearly be seen (Figure 4).

When this incidents (extreme rainfall event) occur in multiple subbasins concurrently, the upstream contributes to the down stream's already heightened runoff/base flow, and therefore, we can see the formation of a raise (in general) in the number of floods in these subbasins

due to double peak hydrographs (Martínez-Carreras *et al.*, 2016), beside the fact that the location of the cities is at the subbasins outlet.

Climate change (temperature and humidity) impacts

The two climatic indexes were analyzed as the probable causes of the rainfall pattern changes. Temperature comparison of five decades across the watershed (in six meteorological stations) shows that the average annual temperature, that was 18.7 °C during the earliest period (1967-1976), has constantly increased to 19.66 °C during the latest period (2007-2016) which is a raise of 0.96 °C in general. The results are underpinned by the Mann-Kendall trend test (Table 1) as an annual upward gradient in all the 6 stations with a 99.9 % confidence level. The upward trends are significant in Feb, Apr, Oct, and Nov and the same was confirmed observationally by graph 6a. The rise in temperature has orderly happened in early spring, winter and autumn compared to summer. In other words, we had slightly warmer weather in cold seasons (winter and autumns) but not so hotter weather in the warm seasons (spring and summer). The highest monthly average change in temperature happened in Feb (with the variance of 4.17) and the lowest in June (the variance of 0.68). This is similar to another report of a slower

warming trend for summer than other seasons in south China (Li *et al.*, 2017). The sign of global warming was clear in the region.

On the other hand, relative humidity comparison across the watershed (in 6 meteorological stations) shows 3.3 units lower (in % as the relative humidity is always expressed in) during the latest period averagely (from 77.7 % to 74.4 %). Annual downward trends of relative humidity in all the 6 stations (which was significant in five of them) are reflected in Figure 6b and Table 1. Monthly trends are downward mainly, except for the month of June with the minimum fluctuations (variance 1.6), while Oct had the largest (variance 7). In other words, we had slightly lower humidity in cold seasons (winter & autumn) but not so less humid weather in the warm seasons (spring & summer) compare to before. These downward trends of relative humidity are analogous with the temperature raise as per the definition of relative humidity (the ratio of the actual amount of water vapor in a volume of air to its maximum water vapor holding capacity at a certain temperature). Although precipitation can lower the air humidity temporary via condensation, still the air potential in holding the moist is greatly depending on the temperature (warm air can hold higher amounts of water vapor than the cold air) while other influencing factors like pressure or air displacement through wind will have lesser impacts. Although synchronizing climatic index results in the surplus of rain in small scales directly is not possible; however, this can be evidence of global warming and climate change consequently. The more imbalanced rainfall and runoff patterns, as a result, might be owing to climate change globally since temperature and humidity; not regionally

but on a bigger picture in the planet; can impact the precipitation patterns.

Recommendations

Climate change is altering the hydrological situation in south China as the Lijiang case study has shown and actions need to be taken to adapt to the changes. Besides the well-known flood quantity control practices, our result suggests more research on the localized/situational solutions for the current impacts of the frequent floods, as well as long term alternates. Building dams, as well as the expansion of ponds and wetlands as the second priority to hinder the runoff developments are advisable for the devaluation of the runoff quantity, especially at up and midstream sub-watersheds. Other significant recommendations would be such as promoting timberlands and paddy fields more rapidly which also helps to reduce the peak flood considering the increasing demands of such products in China. Taking into consideration the rice-growing season and the peak time for irrigation in the region (May to Sept), also rice planting and importing statistics (Muthayya, Sugimoto, Montgomery, & Maberly, 2014) to supply the demand in the country, besides the reduction trend of farms and paddy fields, this can cause lower storm water along the river. Applying BMPs/LIDs parallel with certain optimizations on land use

change policies can help to enhance the current situation and adjust with the global warming and climate change to reduce the catchment flood risks and damages, consequently. However, the ultimate solution might still be the reduction in greenhouse gasses production globally for sustainable development.

Conclusions

In this study, an investigation of climate changes and human impacts through LULCC on Li river floods quantity was conducted via the Mann-Kendall and Minitab trend tests as well as the HEC-HMS and SWAT models. Hydrological data analysis for 50 years (1967-2016) shows more frequent runoffs in the last few decades in Lijiang watershed. Results revealed that excessive runoff was mainly due to climate change than LULCC. Higher average temperature (0.96 °C) and relative humidity (3.3 %) were observed in the latest periods. More uneven rainfall patterns, specifically for June was detected which have disturbed the water balance in the river's flood regime. More frequent rainfall events (with extreme values equal or higher than a 10-years return period) over multiple subbasins at the same time, or in a single subbasin, was found to be the main cause behind the floods in the watershed. In the first two

subbasins in the up (Guilin) and midstream (Yangshuo), there was more rainfall abundance with higher urbanization rates (comparatively). In the 3rd subbasin (Pingle), although less precipitation increments accompanied by lower urbanization rates; however, more flood occurrences sourced from upstream. Satellite images show that over the last 33 years the total urbanized area in the basin was increased to 3 % from 2.5 % which is not causing a considerable change in the watershed CN number and the soil water holding capacity. Mitigation of green areas (forestlands and farms) for 0.6 % of the basin to urban areas (0.5 %) and water (ponds 0.1 %) had a minimum impact on the increased runoff. The conversion of sparse to lush woodlands was observed for 4.2 % of the total catchment. Although no definite quantitative model can accurately quantify the drivers' contribution rates; however, the basic ingredients found are uncontroversial. Irrespective of the details, for all of the three subbasins the flood quantity increase underpinned by imbalances rainfall. The LULCC results analysis suggests a minor contribution rate into excessive runoff and flood reoccurrences, we may, therefore, consider more frequent extreme precipitations as a response to climate change as the main cause behind the recent rise of the flood numbers.

Funding

The work was funded by the National Natural Science Foundation of China (No. 51979046, No. 51569007), and the Natural Science Foundation of Guangxi, China (Grant No. 2018GXNSFAA294087, No. 2018GXNSFAA050022).

Conflicts of interest

The authors declare no conflict of interest.

References

- Das, A. (2007). Chance-constrained optimization-based parameter estimation for Muskingum models. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 133(5), 487-494.
- Bhunia, P. K., Panda, S. N., & Goel, M. K. (2011). Synthetic unit hydrograph methods: A critical review. *The Open Hydrology Journal*, 5(1), 1-8.
- Cao, H., Liu, J., Fu, C., Zhang, W., Wang, G., Yang, G., & Luo, L. (2017). Urban expansion and its impact on the land use pattern in Xishuangbanna since the reform and opening up of China. *Remote Sensing*, 9(2), 137.
- Cao, Y., Zhang, J., Yang, M., Lei, X., Guo, B., Yang, L., Zeng, Z., & Qu, J. (2018). Application of SWAT model with CMADS data to estimate hydrological elements & parameter uncertainty based on SUFI-2 algorithm in Lijiang basin, China. *Water*, 10(6), 742.
- Cheng, Z., Chunqing, G., & Junchun, H. (2005). Researches on variation in water resources of up reaches of Lijiang River (in Chinese with English Abstract). *Resources Environment & Engineering*, 19(3), 203-207.
- Chuanglin, F. (2018). Important progress and prospects of China's urbanization and urban agglomeration in the past 40 years of

- reform and opening-up (in Chinese with English Abstract). *Economic Geography*, 38(09), 1-9.
- Dong, X. T., & Li, Z. J. (2004). Application of HEC model in flood forecast (in Chinese with English Abstract). *Water Resource & Hydropower of Northeast China*, 22(11), 43-44.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2016). *AQUASTAT Online Database*. Recovered from <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/irrigationmap/index.stm>
- Geem, Z. W. (2011). Parameter estimation of the nonlinear Muskingum model using parameter-setting-free harmony search. *Journal of Hydrologic Engineering*, 16(8), 684-688.
- Guilin Chorography Office. (2011). *Guilin Chorography 1991-2005*. Recovered from [http://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Guilin+Chorography+\(19912005\)&author=Guilin+Chorography+Office&publication_year=2011](http://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Guilin+Chorography+(19912005)&author=Guilin+Chorography+Office&publication_year=2011)
- Gomes-de-Souza-Mendes, N., Cecilio, R., Zaneti, S. S., & Dos-Santos, C. A. (2019). Relationship between the streamflows and precipitations in Itapemirim River basin. *Floresta*, 49(2), 171-180.
- Guo, C. Q., Fang, R. J., & Jun-Feng, D. (2011). Evolution and prediction of water resources and water environment in the upper reaches of Lijiang River basin. Beijing, China: China Water Power Press.
- Halefom, A., Sisay, E., Worku, T., Khare, D., Dananto, M., & Narayanan, K. (2018). Precipitation and Runoff Modelling in Megech Watershed,

- Tana Basin, Amhara Region of Ethiopia. *American Journal of Environmental Engineering*, 8(3), 45-53.
- He, Y., Pu, T., Zongxing, L., Guofeng, Z., Shijin, W., Ningning, Z., Shuxin, W., Huijuan, X., Wilfred H, T., & Jiankuo, D. (2010). Climate change and its effect on annual runoff in Lijiang Basin-Mt. Yulong Region, China. *Journal of earth Science*, 21(2), 137-147. Recovered from <https://www.abc.net.au/news/2020-06-11/china-floods-guanxi-hunan-wuhan/12346190>
- IPCC Report. (2007). *Climate change 2007: Report of Working Group of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Jianhui, W., Jian, L., Rui, X., & Yuan-Yuan, Y. (2018). Analysis of water pollution in the Lijiang River basin based on GIS and linear structural equation model (in Chinese with English abstract). *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 1, 27-30.
- Jiang, S., Liang, C., Cui, N., Zhao, L., Du, T., Hu, X., Feng, Y., Guan, J., & Feng, Y. (2019). Impacts of climatic variables on reference evapotranspiration during growing season in southwest China. *Agricultural Water Management*, 216, 365-378.
- Jin, Q., Liu, G., Lei, L., Chengxin, H., Yuqing, H., & Yuefeng, Y. (2016). Land use scenarios simulation based on the CLUE-S model of Lijiang River basin in Guilin, China, 6th digital earth summit, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 46 012051, Beijing, China.

- Jingxuan, X., & Junfeng, D. (2018). Variation characteristics of runoff in upper reaches of Lijiang River basin (in Chinese with English abstract). *Yangtze River*, 49(10), 41-46.
- Junfeng, D., Huan, D., Xin, Y., Rong-Jie, F., & Xin-Jian, L. (2011). Recent changes in pan evaporation and the possible climate factors in Jingmen irrigation and drainage experiment station and Guilin irrigation and drainage experiment station (in Chinese with English abstract). *China Rural Water and Hydropower*, 1, 40-45.
- Lambin, E. F., & Geist, H. J. (2003). Regional differences in tropical deforestation. *Environment*, 45, 22-36.
- Lei, G., Rad, S., Chen, X., Fang, R., Yan, L., Su, S. (2018). Clock hand lateral, a new layout for semi-permanent sprinkler irrigation system. *Water*, 10, 767.
- Li, J., Zhang, Y., Wang, X., Qin, Q., Wei, Z., & Li, J. (2016). Application of GPS trajectory data for investigating the interaction between human activity and landscape pattern: A case study of the Lijiang River Basin, China. *International Journal of Geo Information*, 5(7), 104.
- Li, J., Zhang, Y., Qin, Q., & Yan, Y. (2017). Investigating the impact of human activity on land use/cover change in China's Lijiang River Basin from the perspective of flow and type of population. *Sustainability*, 9(3), 383.
- Li, R., Chen, Q., Tonina, D., & Cai, D. (2015). Effects of upstream reservoir regulation on the hydrological regime and fish habitats of

- the Lijiang River, China. *Ecological Engineering*, 76, 75-83. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2014.04.021
- Li, Z., Liu, Wen-Zhao, L., Xun-Chang, Z., & Fen-Li, Z. (2009a). Impacts of land use change and climate variability on hydrology in an agricultural catchment on the Loess Plateau of China. *Journal of Hydrology*, 377(1-2), 35-42.
- Li, Y., Sun, Y. S., & Zhu, C. X. (2009b). Application of HEC-HMS in the Louzigou River Basin (in Chinese with English abstract). *China Rural Water and Hydropower*, 3, 47-49.
- Liang, R. F., & Liu C. (1984). Investigation and research on water environment background value of Lijiang River Guangxi (in Chinese with English Abstract). *Water Resources & Hydropower Engineering*, (2), 44-52
- Liu, Z., & Liu, Y. (2018). Does anthropogenic land use change play a role in changes of precipitation frequency and intensity over the loess plateau of China? *Remote Sensing*, 10(11), 1818.
- Mao, X., Meng, J., & Wang, Q. (2014). Modeling the effects of tourism and land regulation on land-use change in tourist regions: A case study of the Lijiang River Basin in Guilin, China. *Land Use Policy*, 41, 368-377.
- Martínez-Carreras, N., Hissler, C., Gourdol, L., Klaus, J., Juilleret, J., François-Iffly, J., McDonnell, J., & Pfister, L. (2016). On the trail of double peak hydrographs. *Conference: European Geosciences Union, General Assembly*, Vienna, Austria.

- Muthayya, S., Sugimoto, J. D., Montgomery, S., & Maberly, G. F. (2014). An overview of global rice production, supply, trade, and consumption. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1324(1), 7-14.
- Parry, M. L., Canziani, O. F., Palutikof, J. P. et al. (eds.). (2007). *Climate change. Impacts, adaptation and vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Peili, H., Jun-Feng, D., Xin-Jian, L., Chun-Qing, G., & Rong-Jie, F. (2011). Analysis of pan evaporation and main meteorological factors - A case study in Guilin irrigation and drainage experiment station (in Chinese with English abstract). *Water Saving Irrigation*, 10, 21-23.
- Petra, D. (2002). Impact of climate change and variability on irrigation requirements: A global perspective. *Climatic Change*, 54, 269-293.
- Rad, S., Gan, L., Chen, X., You, S., Huang, L., Su, S., & Taha, M. R. (2018). Sustainable water resources using corner pivot lateral. A novel sprinkler system layout for small scale farms. *Applied Science*, 8(12), 2601.
- Rad, S., Shamsudin, S., Taha, M. R., & Shahid, S. (2016). Tropical stormwater nutrient degradation using nano-TiO₂ in photocatalytic reactor detention pond. *Water Science and Technology*, 73(2), 405-13. DOI: 10.2166/wst.2015.465

- Shao, G., Guan, Y., Zhang, D., Yu, B., & Zhu, J. (2018). The impacts of climate variability and land use change on streamflow in the Hailu River Basin. *Water*, 10(6), 814.
- Le-Treut, H., Somerville, R., Cubasch, U., Ding, Y., Mauritzen, C., Mokssit, A., Peterson, T., & Prather, M. (2017). Historical overview of climate change. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., & Miller, H. L. (eds.). *Climate Change 2007: The physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, UK, New York, USA: Cambridge University Press / United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. Recovered from <https://esa.un.org/unpd/wpp/>
- UN, United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division. (2017). *World Population Prospects: The 2017 Revision*. Recovered from <https://esa.un.org/unpd/wpp/>
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. (1999). *Storm Water Technology Fact Sheet, Ponds, Wet Detention Pond*. Washington, DC, USA: United States Environmental Protection Agency.
- Wang, S., Kang, S., Zhang, L., & Li, F. (2008). Modelling hydrological response to different land use and climate change scenarios in the Zamu River basin of northwest China. *Hydrological Process*, 22(14), 2502-2510.
- Xiang, W. S., Li, X. K., Ding, T., Huang, Y.Q., He, C.X., & Lu, S.H., (2009). Analysis on the vegetation landscape pattern of upper

reaches in Lijiang River Basin (in Chinese with English abstract).
Guangxi Sci, 16(4), 455-459.

Yue S., & Wang C. (2004). The Mann-Kendall test modified by effective sample size to detect trend in serially correlated hydrological series.
Water Resources Management, 18(3), 201-218.

DOI: 10.24850/j-tyca-2021-03-08

Articles

**Bioadsorption of methyl orange and methylene blue
contained in water using as bioadsorbent natural
brushite (nDCPD)**

**Bioadsorción de naranja de metilo y azul de metileno
contenidos en agua usando brushita natural (nDCPD)
como bioadsorbente**

Estefania Joaquín-Medina¹, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8624-8300>

Laura Patiño-Saldivar², ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5293-453X>

Alba A. Ardilas A.³, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7675-0647>

Mercedes Salazar-Hernández⁴, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8039-8124>

José A. Hernández⁵, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0584-3715>

¹Instituto Politécnico Nacional, UPIIG, Silao de la Victoria, Guanajuato, Mexico, brambila796@gmail.com

²Instituto Politécnico Nacional, UPIIG, Silao de la Victoria, Guanajuato, Mexico, patinio2103@gmail.com

³Politécnico Colombiano Jaime Isaza Cadavid, Medellín, Colombia, anardila@elpoli.edu.co

⁴Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Mexico, merce@ugto.mx

⁵Instituto Politécnico Nacional, UPIIG, Silao de la Victoria, Guanajuato, Mexico, jahernandezma@ipn.mx

Corresponding author: José A. Hernández, jahernandezma@ipn.mx

Abstract

Textile industry contributes significantly to dyes water pollution like methylene blue (MB) and methyl orange (MO). In this study the equilibrium adsorption of MB and MO present in the water was investigated using nDCPD as bioadsorbent, an eco-economic and environmentally friendly material. The data isotherms showed the best fit for the Freundlich model with dyes, having the high adsorption capacity at 45 °C (179.84 mg/g) and 25 °C (165.6 mg/g) for MB and MO, respectively. Thermodynamic studies reveal that adsorption is a spontaneous and irreversible process for both dyes, however, for MB, the adsorption is endothermic, and MO is exothermic. Kinetics studies displays that the MB adsorption follows a pseudo second order kinetics (125.1 mg/g at 25 °C) while MO (193.3 mg/g at 45 °C) follow a kinetic of pseudo first order. It can be specified that nDCPD has a great affinity for removal of both dyes so this material can be used for water treatment at low cost.

Keywords: Bioadsorption, kinetics, isotherm, nDCPD, thermodynamic, bioadsorbent.

Resumen

La industria textil contribuye de modo significativo a la contaminación del agua con colorantes, principalmente en sus efluentes, que contienen diferentes colorantes, en especial azul de metileno (MB) y naranja de metilo (MO). En este estudio se investigó la adsorción en equilibrio de MB y MO presentes en el agua utilizando nDCPD como bioadsorbente, un material eco-económico y ecológico. Los datos experimentales de equilibrio seleccionados se ajustan con las isothermas especificadas en la literatura; dan el mejor ajuste con Freundlich en ambos tintes y se tiene la mejor capacidad de adsorción a 45 °C (179.84 mg/g) y 25 °C (165.6 mg/g) para MB y MO, respectivamente. El análisis termodinámico nos dice que la adsorción es un proceso espontáneo e irreversible para ambos tintes; sin embargo, para MB, la eliminación es endotérmica y MO es exotérmica. La cinética del bioadsorbente con los colorantes indica que sigue una cinética de pseudo segundo orden para MB (125.1 mg/g a 25 °C), mientras que para MO (193.3 mg/g a 45 °C) es de orden pseudoprimerero. Se puede especificar que el nDCPD tiene afinidad por ambos colorantes, por lo que este material puede ser específico para su uso en el tratamiento del agua a bajo costo.

Palabras clave: bioadsorción, cinética, isoterma, nDCPD, termodinámica, bioadsorbente.

Received: 22/04/2020

Accepted: 23/08/2020

Introduction

In recent years has been paid to climate change due to pollution produced by human activity what has led to drastic measures on environmental regulations, especially concerning to drinking water which is a resource that is becoming scarcer (Bulgariu *et al.*, 2019; Holkar, Jadhav, Pinjari, Mahamuni, & Pandit, 2019; Kyzas, Bikiaris, & Mitropoulos, 2017; Li, Wang, Guo, Li, & Shuai, 2017). Governments seek a responsible use of water by the industries such as ceramics, clothing, photography, paintings, and others such as food, pharmaceutical, textile, etc. (Pargoletti *et al.*, 2019; Holkar *et al.*, 2019; Pavithra, Kumar, Jaikumar, & Rajan, 2019; Kwak, Hong, Lee, & Jin, 2018). These industries use both synthetic and vegetable dyes for skin processing and prints, etc., however, after the dying process, around 80 % of these dyes lose remain in the dye bath making coloured effluent (Panneerselvam, Arul, Warrier, Asokan, & Dong, 2019), which is discharged into the drain along with wastewater where most cases have no treatment which causes great pollution in lakes and rivers that are the main source of drinking water for the population.

Dyes are toxic compounds and can harm aquatic animals (Bhatia, Sharma, Singh, & Kanwar, 2017; Guo, Li, Liu, & Lv, 2014; Zhang, Wua, & Cha, 2019). Moreover, they can prevent light from being in contact with plants causing photosynthesis and other biochemical processes to be directly affected can lead to the decreased oxygen concentration in water (Bulgariu *et al.*, 2019; Kwak *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2014; Zhou, Lu, Zhou, & Liu, 2019; Wang, Zhou, Jiang, & Sun, 2008). In the case of methylene blue (MB) particles have an aromatic heterocyclic structure and is a cationic dye, it can have serious consequences for human living beings whether contact or intake can cause headache, gastritis, diarrhea among other diseases related to the digestive system (Nayak & Pal, 2017; Altintig, Altundag, Tuzen, & Sari, 2017).

In addition, to having a significant impact on the flora and fauna (Guo *et al.*, 2014). While Methyl Orange (MO) has also an aromatic structure but is an anionic dye, it is usually used in the dyeing of the textile industry but possesses mutagenic properties which can cause serious damage by causing chronic degenerative diseases (Uddin & Baig, 2019; Srilakshmi & Saraf, 2016). Several methods have been proposed for the treatment of textile industry wastewater contaminated with different dyes, among them coagulation, ozonation, use of membranes, electrocoagulation, biological treatments, adsorption with activated carbon and nanomaterials, etc. (Holkar *et al.*, 2019; Pavithra *et al.*, 2019; Cai *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2019; Meksi & Moussa, 2017; Ma, Zheng, Mo, Dong, & Qiu, 2018; Sivakumar, Murugesan, Loganathan, & Sivakumar, 2014; Cao, Pan, Shi, & Yu, 2018). They are usually very efficient processes but are very expensive and present great difficulty for their implementation in scale industry. To try to reduce the operating costs for the treatment

of waste produced by these industries, such as meat and juice processing, the waste generated by these same industries to obtain bioadsorbents has been considered. Encouraging results have been obtained to try to eliminate the greatest amount of dye present in these waste waters (Zhou *et al.*, 2019; Hernández-Maldonado, Torres-García, Salazar-Hernández, & Hernández-Soto, 2017) because it has been shown to have a very low cost and due to its versatility it is a viable option for use in this type of problem.

In the particular case of the use of apatites, which have been shown to have properties for adsorption of metals such as Cu, Cd and Co among others (Panneerselvam *et al.*, 2019; Hernández-Maldonado *et al.*, 2017). Additionally, it has also been used for the removal of dyes such as congo red, blue acid and yellow 4 (Adeogun *et al.*, 2018; Varaprasad *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019; Abdullah *et al.*, 2019). Good results have been obtained in the adsorption of these dyes and other contaminants with hydroxyapatite (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017). Brushite (DCPD) is another apatite that also has a great interest in tissue engineering because it is used for the manufacture of “bone cement” mainly due to its great biocompatibility with bones (Schamel, Barrelet, Groll, & Gbureck, 2017). In addition, DCPD has been used in the hidrocalomite removal presented good efficiency for the adsorption of this mineral. This apatite has also been used to remove Cu(II), F and Pb(II) ions where it has obtained a high adsorption capacity and high removal (> 90 %) due to the phosphate groups present on the surface of nDCPD that participate in the process of removing these contaminants (Doan, Dung-Tran, Nzihou, & Sharrock, 2014; Yang *et al.*, 2019; Hernández-Maldonado *et al.*, 2017; El-Hamidi, Mulongo-Masamba, Khachani, Halim, & Aarsalane, 2015).

In this work, the removal of MB and MO present in an ideal solution was carried out using Brushite (nDCPD) obtained from beef bone. Several bioadsorption aspects were studied such as kinetic and thermodynamic process under different adsorption conditions (adsorption temperature and amount of bioadsorbent). This, in order to have a better understanding the MB and MO dyes adsorption on this type of materials.

Materials and methods

Chemicals

All chemicals used were analytical grade and for the solutions preparation the deionized water was used. The methylene blue (Sigma Aldrich, CAS: 122965-43-9), Figure 1a (MB, $\lambda_{\max} = 662 \text{ nm}$) and methyl orange (Sigma Aldrich, CAS: 547-58-0), figure 1b (MO, $\lambda_{\max} = 463 \text{ nm}$) dyes were used without any additional purification (Tamimi, Sheikh, & Barralet, 2012; Farroq, Kozinski, Khan, & Athar, 2010; Hernández-Soto, Hernández, Ardila-Arias, Salazar-Hernández, & Salazar-Hernandez, 2019).

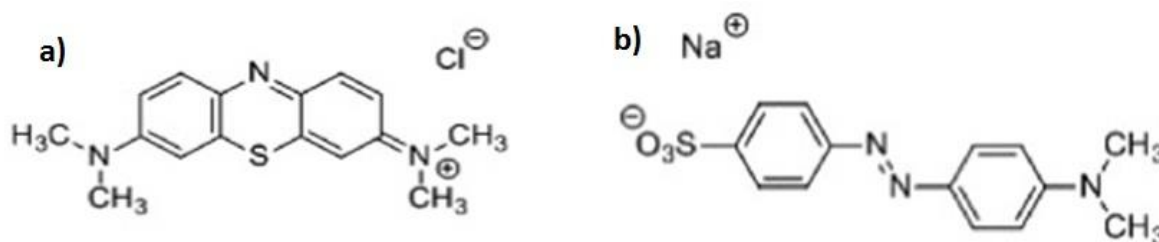


Figure 1. Color molecules MB and MO (Srilakshmi & Saraf, 2016).

Bioadsorbent preparation

Natural Brushite (nCDCP) was obtained from the bovine bone which was washed with hot water and subsequently dried at 80 °C by 24 h. Subsequently, the bones were crushed and sifted to obtain a particle size of 150 mesh (104 μm). The powder was treated with a solution of HCl (Baker, 35 %) and NaOH (Baker, 98 %), both at 10⁻² M. It was eventually stored until use (Tamimi *et al.*, 2012; Hernández-Soto *et al.*, 2019).

Natural brushite characterization

Fourier's Transform infrared (FTIR) studies of samples were performed in an IR spectrophotometer (Nicolet iS10 Thermo Scientific), in a range of 4000 to 400 cm^{-1} (Hernández-Soto *et al.*, 2019). The Scanning Electron Microscopy (SEM) images were obtained in a JOEL (6510 plus). The textural properties of nDCPD were determined by a BET parser (Micromeritics ASAP, 2020 plus).

Adsorption isotherm studies

Different isotherm models were used to describe the adsorption of MB and MO proceeded as follows: 0.05 g of bioadsorbent was contacted with 50 mL of MO solution varying the concentration between 0 to 50 ppm and for MB the concentration variation was 0 to 40 mg/l, in a shaker (ZHWY-200D) with a stirring of 200 rpm at different temperatures (25, 35 and 45 °C) by 24 h of contact time. The different models and equations of isotherms are present in Table 1.

Table 1. Non-linear adsorption isotherm models (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017; Hernández-Soto *et al.*, 2019).

Isotherm model	Equation
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$

Temkin	$q_e = A + B \ln(C_e)$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$
Dubinin-Radushkevich (DR)	$q_e = q_m \exp(-k_{DR} \varepsilon^2)$
SIPS	$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^\beta}{1 + (K_S C_e)^\beta}$
Redlich-Peterson (RP)	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{n_{RP}}}$

where q_e is the adsorption capacity (mg/g); C_e is the dye concentration used (mg/l); q_m is the maximum adsorbed capacity (mg/g); K_S is the slaving sips model constant related to adsorption energy; β is the dimensional parameter of the SIPS; n_{RP} ($0 < n < 1$); K_R (mg/g (l/mg)), and a_R are the constants of the R - P model; K_L is the constant of the Langmuir model that is related to the separation factor (R_L); A and B are constant from the Temkin model; K_F is the Freundlich constant related to adsorption capacity and $1/n$ indicates adsorption energy; Temkin: A (l/mg), B (kJ/mol); K_{DR} (mol/J)² is the speed constant, and ε (J/mol) is the parameter of the DR model ($\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$). The regression coefficient was calculated to evaluate the fit of each nonlinear model and the separation factor, RL , which allows predicting the affinity between the bioadsorbent and adsorbate, using Equation (1) (Tamimi *et al.*, 2012; Farroq *et al.*, 2010; Hernández-Soto *et al.*, 2019):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (1)$$

where K_L (l/mg) is the constant of the Langmuir model and C_0 is the initial concentration of MB or MO. To understand the thermodynamics of the adsorption process, thermodynamic parameters such as apparent Gibbs free energy were determined using the Equation (2):

$$\Delta G = -RT \ln(k) \quad (2)$$

Where:

$$k = 55.5 K_L \quad (3)$$

where R the ideal gas constant and T is the absolute temperature (K).

$$\ln(k) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4)$$

The values of ΔH and ΔS can be determined with the slope and sorted to the origin of the $\ln(k)$ graphic as a function of T^{-1} .

Batch removal kinetics

Kinetics removal experiments of the dyes in nDCPD were carried out in a reactor batch to know the development of MO and MB adsorption in the biomaterial. It was carried out by varying the concentration of nDCPD (C_{ads}) from 0 to 20 g/l for 8 h at a speed of 200 rpm at different temperatures. At specific times, aliquots were taken and then were centrifuged (Hermie Labortechnik GmbH) at 6 000 rpm by 10 min at 25 °C. They were analyzed to know the concentration of the different dyes present in the solution by spectrophotometry (JENWAY 6705). The amount of dye removed by nDCPD, q , was obtained using the Equation (5) (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017; Pakshiranja, Worku, Acheampong, Lubberding, & Lens, 2013):

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{m} \quad (5)$$

where C_0 and C is the initial concentration and at time t or in equilibrium (mg/l); V is the volume of solution (l), and m is the mass of nDCPD (g). The removal percentage, $\%R$, was calculated using the Equation (6) (Singh, Hasan, Talat, Singh, & Gangwar, 2009):

$$\%R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} * 100 \quad (6)$$

Experimental data were adjusted with the adsorption kinetics models described in Table 2.

Table 2. Kinetic models used for the analysis of experimental data for the adsorption of contaminants (Hernández-Soto *et al.*, 2019).

Kinetic models	Equation
Pseudofirst order (PFO)	$q_t = q_{max}[1 - \exp(-k_1 t)]$
Pseudosecond order (PSO)	$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 * q_{max}^2} + \frac{t}{q_{max}}}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} [\ln(t) + \ln(\alpha * \beta)]$
Intraparticle diffusion (ID)	$q_t = k_{Int} t^{0.5}$
External diffusion (ED)	$q_t = \frac{C_0 * V}{m} [1 - \exp(-k_{ext} * t)]$

where q_t is the adsorption capacity (mg/g). C_0 is the initial concentration of the dye in the liquid (mg/l). q_{max} , is the maximum adsorbed capacity (mg/g). k_1 (h^{-1}) is the speed constant of the PFO model. k_2 (g/h mg) is the speed constant of the PSO model. k_{Int} (mg/g h) is the speed constant of the ID model. k_{Ext} (h^{-1}) is the speed constant of the model ED. V (L) is the volume of the dye solution and m (g), is the mass of the bioadsorbent.

In addition to using the coefficient of determination to compare the efficiency of the different kinetic and equilibrium models, the standard deviation, Δq , was calculated using the Equation (7) (Wang, Chen, Wang, Feng, & Yan, 2019):

$$\Delta q = 100 * \sqrt{\frac{\left(\frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}}\right)^2}{N-1}} \quad (7)$$

where N is the number of data, q_{exp} and q_{cal} (mg/g) are the experimental and calculated values of the removed dyes, respectively.

Results and discussion

Study in balance

Figure 2 and Figure 3 show the adjustment of the experimental data with the different isotherm models for MO and MB, respectively, at different temperatures.

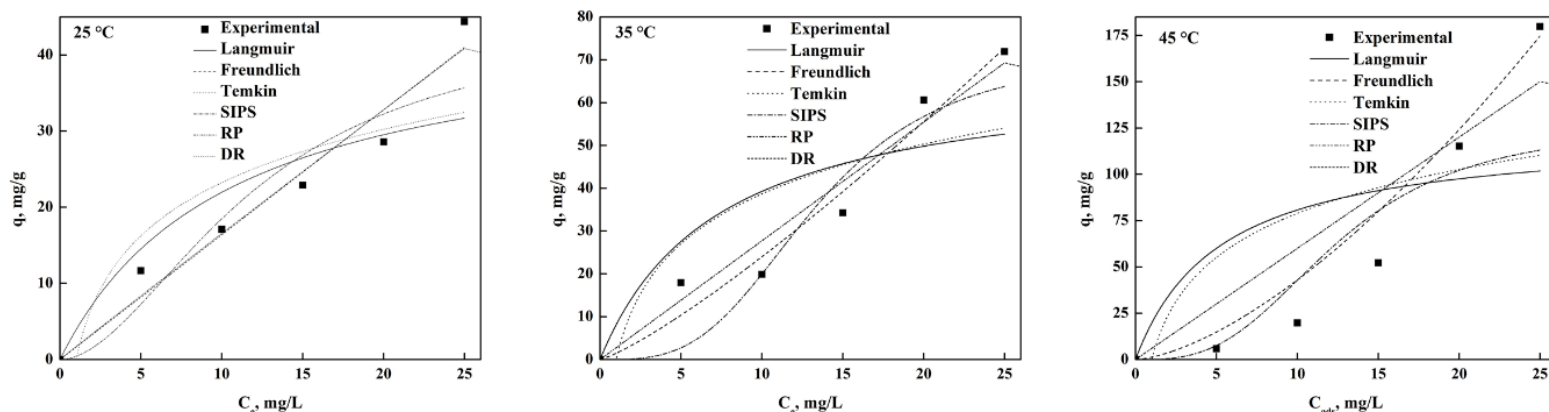


Figure 2. MB equilibrium adsorption capacity using nDCPD at different temperatures.

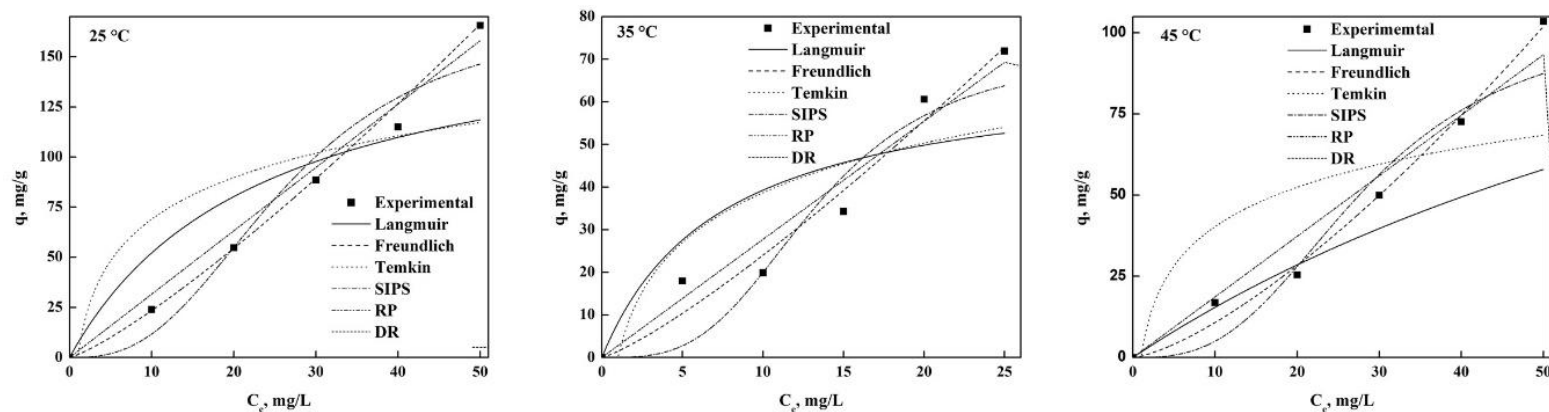


Figure 3. MO equilibrium adsorption capacity using nDCPD at different temperatures.

Table 3 shows the MB and MO parameters obtained from the settings of each isotherm type where it can observe that the models of SIPS, Langmuir and Freundlich revealed the better fit but based on the

coefficient of determination (R^2) and the standard deviation (Δq), the Freundlich model is the most suitable for both dyes. This means that the balance is carried out without limitations of the formation of the monolayer and surface of nDCPD is highly heterogeneous allowing to have different adsorption heats scattered throughout the surface making it more efficient to remove the dyes. This result is consistent with the reported in the literature for different bioadsorbents (Kyzas *et al.*, 2017; Kwak *et al.*, 2018; Guo *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2019; Uddin & Baig, 2019; Cao *et al.*, 2018; Rahman, Akter, & Abedin, 2013; Do-Nascimento *et al.*, 2014; Tabrizi & Yavari, 2015; Uyar, Kaygusuz, & Erim, 2016; Li *et al.*, 2016; Zong, Li, Tian, Lin, & Lu, 2018; Mudyawabikwa, Mungondori, Tichagwa, & Katwire, 2017; Cheng *et al.*, 2015; Raval, Shah, & Shah, 2016; Shakoor & Nasar, 2017; Mashkooor & Nasar, 2020b; Bulgariu *et al.*, 2019; Kadhom, Albayati, Alalwan, & Al-Furaiji, 2020), but there are other reports where it is mentioned that the best model are Langmuir and SIPS (Qian, Luo, Wang, Guo, & Li, 2018; Mounia *et al.*, 2018; He *et al.*, 2019; Shakoor & Nasar, 2016; Sun *et al.*, 2019; Ma *et al.*, 2018; Islam, Ahmed, Khanday, Asif, & Hameed, 2017; Yang & Guan, 2018; Lv *et al.*, 2019; Marques-Fraga, Marques-Fraga, Da-Silva, Nascimento-Carvalho, & Da-Motta-Sobrinho, 2018a; Jaseela, Garvasis, & Joseph, 2019; Pai, Srinivas, & Selvaraj, 2019; Kadhom *et al.*, 2020; Uddin & Nasar, 2020; Mashkooor & Nasar, 2020a; Marques-Fraga, Nascimento-Carvalho, Marques-Fraga, Da-Silva, Ferreira, & Da-Motta-Sobrinho, 2018b; Mashkooor & Nasar, 2020a; Nogueira-De-Paiva, Marques, Sales, Carvalho, & Da-Motta-Sobrinho, 2018) and for the case of the use of hydroxyapatite as bioadsorbent for other dyes, the best models that adjust are Langmuir

and Freundlich, this was mentioned by Adeogun *et al.* (2018), Gross *et al.* (2017) and Pai *et al.* (2019).

Table 3. Equilibrium parameters for the MB and MO adsorption in nDCPD.

Models	Parameters					
	MB			MO		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
Langmuir						
K_L	0.0953	0.1359	0.1902	0.0429	0.0221	0.0091
q_m	45.024	68.163	116.59	168.60	150.42	185.25
R_L	0.30-0.69	0.17-0.60	0.17-0.51	0.32-0.70	0.48-0.82	0.69-0.92
R^2	0.8205	0.7110	0.4348	0.7897	0.9962	0.6306
Δq , %	0.6124	2.3250	15.729	0.8088	5.5108	35.2730
Freundlich						
K_F	1.721	1.474	1.120	1.410	1.624	0.4396
n	0.9987	0.8253	0.6533	0.8216	0.8865	0.7158
R^2	0.9811	0.9866	0.9987	0.9976	0.9997	0.9964
Δq , %	0.3867	0.5745	3.5920	0.2180	0.0157	0.1398
Temkin						
A	$5.1 \cdot 10^{-19}$	$6.3 \cdot 10^{-18}$	$5.6 \cdot 10^{-18}$	$1.4 \cdot 10^{-16}$	$1.2 \cdot 10^{-16}$	$3.2 \cdot 10^{-17}$
B	10.094	16.795	32.428	29.079	24.782	17.506
R^2	0.8065	0.7378	0.5137	0.6913	0.7196	0.6411
Δq , %	12.011	10.9948	13.560	23.508	12.346	3.618

SIPS						
K_S	0.0823	0.0746	0.0797	0.0375	0.0403	0.0351
q_m	45.060	72.060	120.55	168.36	135.01	105.03
β	1.8553	3.2761	2.9857	2.677	2.767	2.858
R^2	0.8902	0.8984	0.7404	0.9508	0.9664	0.9380
$\Delta q, \%$	0.6487	0.09705	14.7444	0.7436	0.3615	0.6305
RP						
K_R	10.005	29.441	0.1241	21.399	72.071	56.553
a_R	18.760	9.618	6.280	5.977	26.725	29.305
n_{RP}	0.014	$5.1 \cdot 10^{-17}$	$2.6 \cdot 10^{17}$	$5.7 \cdot 10^{-18}$	$1.6 \cdot 10^{-17}$	$3.9 \cdot 10^{-17}$
R^2	0.9611	0.9560	0.9100	0.9834	0.9974	0.9611
$\Delta q, \%$	207.0	413.08	43.95	244.22	1158.7	1176.3
DR						
q_m	41.971	85.242	226.13	171.13	145.71	92.41
k_{DR}	$1.7 \cdot 10^{-5}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$
E^a	169.74	139.93	111.80	78.326	81.675	87.666
R^2	0.8012	0.9406	0.9500	0.9188	0.9571	0.9061
$\Delta q, \%$	2.4618	8.2938	11.5204	1.4912	3.9385	4.8197

$$E^a = \frac{1}{\sqrt{2k_{DR}}} [=] \frac{J}{mol}$$

In general, both models have been reported as the most suitable for adsorption of dyes and already depends on the criteria used to choose the best. The value of $n < 1$ for all temperatures implies that the adsorption on the surface of the bioadsorbent is a physical and favorable process,

this was corroborated by Shakoor and Nasar (2017). The value of R_L (Table 3) where at any temperature is less than 1 for MO and MB (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017; Shakoor & Nasar, 2017; Nogueira *et al.*, 2018). The adsorption capacity obtained for MB were 44.42, 71.71 and 179.81 mg/g at 25, 35 and 45 °C, respectively, where it can be noted that the higher temperature improves the adsorption of nDCPD, this coincides with the energy by absorbate molecular (E) decreases with the temperature increase, which makes it easier to capture the dye and therefore a removal percentage of 97.1 % at 45 °C was achieved.

Comparing to the results of the literature, the adsorption capacity of nDCPD of this dye is within the range between 1 343-0.89 mg/g, which gives us the guideline that it is a candidate for the removal of MB (Uyar *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016; Zong *et al.*, 2018; Mudyawabikwa *et al.*, 2017; Rahman, Kishimoto, Urabe, & Ikeda, 2017; Islam *et al.*, 2017; Yang & Guan, 2018; Lv *et al.*, 2019; Jaseela *et al.*, 2019; Tara *et al.*, 2020; Zhou *et al.*, 2019). In the case of hydroxyapatite, it has an adsorption capacity between 417 to 34.1 mg/g between 25 and 40 °C (Pai *et al.*, 2019), although it has a higher adsorption than nDCPD, it can be mentioned that the results obtained with nCDPD is within the values reported for hydroapatite, so we can mention that nDCPD is a candidate to remove MB from residues.

MO the adsorption capacity at 25, 35 and 45 °C obtained were 165.6, 133.92 and 62.44 mg/g, respectively, where it can be inferred that the temperature has an adverse effect on the adsorption capacity of nDCPD, also, it is consistent with the result of the energy needed to remove an absorbent (Table 3) which increases with the increase in temperature and achieving a 99.4 % removal capacity at 25 °C. The

values adsorption capacity that have been reported range from 392 mg/g to 46.08 mg/g (Raval *et al.*, 2016; Sun *et al.*, 2019; Ma *et al.*, 2018; Rahman *et al.*, 2017; Islam *et al.*, 2017; Yang & Guan, 2018; Zhou *et al.*, 2019). A special case is the activated carbon obtained by calcination of grapefruit peel, it has an adsorption capacity of 680 mg/g (Kadhom *et al.*, 2020). In the case of adsorption of dyes using Hydroxyapatite range from 135.1 to 21.1 mg/g (Pai *et al.*, 2019). This shows that nDCPD can also be considered for the elimination of MO in the waters of industrial processes that use these dyes because it has a higher adsorption capacity than hydroxyapatite and compared to other adsorbents it has a very similar removal percentage (> 90) (Zhou *et al.*, 2019; Kadhom *et al.*, 2020).

Thermodynamic study

Thermodynamic analysis of the bioadsorption process is carried out from the obtaining of the adsorption isotherms (Table 4). For the case of MB there is a spontaneous process ($\Delta G < 0$) and endothermic process since the adsorption capacity increases directly with the increase in temperature, this was also obtained in several works using different bioadsorbents even with hydroxyapatite (Zhang *et al.*, 2019; Adeogun *et al.*, 2018; Shakoor & Nasar, 2018; Mashkooor & Nasar, 2020b; Shakoor & Nasar, 2016; Raval *et al.*, 2016; He *et al.*, 2019). In addition, it has been

mentioned that if the value of $\Delta H < 40$ kJ/mol the adsorption is considered to be a physical process (Bulgariu *et al.*, 2019).

Table 4. Thermodynamic parameters for MB and MO adsorption in nDCPD.

MB				
$T, ^\circ\text{C}$	$-\Delta G, \text{kJ/mol}$	$\Delta H, \text{kJ/mol}$	$\Delta S, \text{kJ/mol K}$	R^2
25	19.71	27.25	0.158	0.9989
35	21.28			
45	22.86			
MO				
25	17.89	-61.03	0.144	0.9896
35	16.79			
45	14.98			

Although in some others it is mentioned that the process is exothermic (Guo *et al.*, 2014; Cao *et al.*, 2018), this could indicate that the nature of the process may depend on the surface where the removal of the dyes. In the case of MO the process is also spontaneous, however the process is exothermic ($\Delta H < 0$) implying that the adsorption capacity decreases with the increase in temperature, this was found in other studies (Uddin & Baig, 2019; Raval *et al.*, 2016; Qian *et al.*, 2018; Bulgariu *et al.*, 2019) that used activated carbon, furthermore the negative nature of the process allows forces with less intensity (compared to the latent heat of water vaporization) to be involved in the adsorption

of dyes (Pessôa *et al.*, 2019), although in some others the process that was found was endothermic (Islam *et al.*, 2017; Yang & Guan, 2018).

Considering this it can be said that the particle size can infer in the environment of the removal process. For both dyes, there is an irreversible process ($\Delta S > 0$), although it is worth mentioning that the value of this thermodynamic property is very small that it can be inferred that the dyes can have a desorption percentage, in addition to indicating that the affinity between MB, MO and nDCPD increases with the degree of freedom between the solid/liquid interface (Qian *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2017; Mashkoo & Nasar, 2020a; Shako & Nasar, 2018; Mashkoo & Nasar, 2020b). Therefore, it confirms what was found in the study in balance, in addition to mentioning that the process is feasible.

MB and MO bioadsorption kinetics

Table 5 and Table 6 show the evolution of MB and MO adsorption in nDCPD concerning temperature along with the settings of the different kinetic models. It can be observed that PFO, PSO, and Elovich were the best models suit to the experimental data.

Table 5. Kinetic parameters of MB removal process in nDCPD.

Model	4 g/l	8 g/l	12 g/l	16 g/l	20 g/l
-------	-------	-------	--------	--------	--------

	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
PFO															
$q_{\max}$	119.97	167.15	209.02	89.184	136.08	166.82	68.821	89.853	115.34	65.94	79.73	101.90	56.97	76.39	92.72
k_1	0.5578	0.4198	0.2858	0.7758	0.3558	0.3150	0.5907	0.4922	0.5015	0.4960	0.3569	0.5187	0.5971	0.5042	0.7916
R^2	0.9851	0.9642	0.9178	0.9669	0.9801	0.9404	0.9629	0.9045	0.9575	0.9843	0.9295	0.9586	0.9466	0.9632	0.9875
$\Delta q, \%$	1.7320	2.9393	3.3134	0.0362	1.8376	4.1870	4.4644	6.6468	4.2807	1.3204	3.3345	4.0245	4.6904	4.1959	5.6878
PSO															
$q_{\max}$	124.36	185.02	198.44	89.31	145.27	150.70	77.758	103.35	130.83	67.71	89.90	115.29	64.20	86.74	103.95
k_2	0.0061	0.0034	0.0029	0.0130	0.0031	0.0022	0.0108	0.0063	0.0054	0.0092	0.0056	0.0064	0.0134	0.0081	0.0109
R^2	0.9863	0.9904	0.9626	0.9948	0.9938	0.9661	0.9914	0.9917	0.9993	0.9925	0.9820	0.9900	0.9935	0.9950	0.9957
$\Delta q, \%$	0.3015	1.1115	1.0784	0.0248	0.7945	0.1626	0.7567	0.9261	1.1490	0.1569	1.9442	.3218	0.3912	1.2938	0.9593
Elovich															
α	941.35	482.60	164.77	1908.4	245.71	186.99	510.98	326.79	520.44	277.10	175.68	523.76	462.73	341.80	1762.5
β	0.0531	0.0319	0.0187	0.0920	0.0360	0.0284	0.0899	0.0601	0.0496	0.0861	0.0649	0.0574	0.1103	0.0746	0.0763
R^2	0.9647	0.9902	0.8741	0.9910	0.9847	0.9037	0.9895	0.9622	0.9886	0.9519	0.9676	0.9812	0.9833	0.9924	0.9476
$\Delta q, \%$	3.2913	7.9766	6.2775	5.1335 4	8.0788	7.6590	6.7025	7.9793	7.6964	4.5013	9.6970	7.3993	6.5364	7.6801	5.2249
DI															
k_{df}	36.397	48.752	54.373	25.544	38.186	42.213	21.277	27.349	34.823	19.61	25.53	30.91	17.68	23.07	29.73
R^2	0.4213	0.6176	0.6457	0.3753	0.6750	0.6314	0.4907	0.6461	0.5622	0.4753	0.6841	0.5411	0.4954	0.5604	0.4156
$\Delta q, \%$	7.3114	11.366	10.192	8.8524	11.436	11.274	10.239	11.220	11.066	8.4446	9.0747	10.850	10.035	11.088	8.8487
DE															
k_{ext}	22.16	26.57	20.01	37.39	31.4015	20.10	40.52	48.88	63.026 1	38.92	49.39	76.09	60.07	68.53	108.01
R^2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0006
$\Delta q, \%$	66.181	122.23	134.05	116.59	215.22	240.65	164.73	232.15	0.0 305.06	197.86	278.08	365.58	242.06 3	341.38	417.21

Table 6. Kinetic parameters of MO adsorption in nDCPD.

Model	4 g/l			8 g/l			12 g/l			16 g/l			20 g/l		
	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C	25 °C	35 °C	45 °C
PFO															
$q_{\max}$	148.02	106.11	49.125	66.014	95.663	26.633	39.437	65.021	32.189	34.057	68.224	26.526	60.125	56.192	33.281
k_1	0.0782	1.2719	0.4265	0.2493	0.4534	0.48687	0.2498	1.0822	2.4494	0.6131	0.7408	0.6650	0.1460	0.7956	0.9706
R^2	0.9861	0.9947	0.8551	0.9614	0.9755	0.7837	0.9825	0.9930	0.9511	0.9535	0.9347	0.8611	0.9442	0.9595	0.9485
$\Delta q, \%$	6.0967	0.3290	2.3190	1.4656	0.1789	2.7065	1.8206	1.0943	2.3451	0.2208	2.1354	0.7116	0.2680	1.5822	5.4550
PSO															

q_{max}	219.63	102.47	55.497	79.391	86.046	29.717	44.401	61.502	31.014	34.935	66.506	24.834	76.247	50.385	30.782
k_2	0.0003	0.0279	0.0101	0.0034	0.0068	0.0225	0.0074	0.0269	0.2029	0.0292	0.0123	0.0375	0.0019	0.0202	0.0337
R^2	0.9856	0.9825	0.7928	0.9292	0.9489	0.7180	0.9601	0.9430	0.9457	0.9309	0.7998	0.8364	0.9328	0.9327	0.8374
$\Delta q, \%$	25.172	1.4607	6.9427	8.5155	3.5152	6.8754	2.1513	2.8416	3.4702	0.2680	1.5822	1.4478	9.2789	2.0289	2.2360
Elovich															
α	0.025	0.0459	0.1014	0.0556	0.0665	0.2118	0.1183	0.0777	0.1849	0.2273	0.1006	0.311	0.0650	0.1481	0.2282
β	32.735	250.67	100.19	41.377	335.66	94.483	42.161	158.02	205.60	530.69	347.69	434.94	27.86	622.65	475.18
R^2	0.9453	0.8189	0.7203	0.9013	0.9369	0.6430	0.9125	0.9055	0.8579	0.9298	0.8776	0.8046	0.9347	0.9134	0.9008
$\Delta q, \%$	40.806	40.821	40.816	40.793	40.811	40.798	40.813	40.816	40.817	40.345	40.573	43.097	49.052	55.123	49.901
ID															
k_{id}	24.84	29.81	13.18	16.46	23.93	7.23	9.73	17.95	9.26	9.145	17.173	6.945	13.191	13.541	9.015
R^2	0.9624	0.0073	0.3770	0.7538	0.6631	0.2634	0.8592	0.2638	0.0121	0.4315	0.6285	0.2826	0.9329	0.5016	0.5034
$\Delta q, \%$	17.948	22.811	33.399	20.219	22.408	35.763	21.388	32.912	25.724	25.724 5	19.474	34.090	17.856	23.372	31.134
ED															
k_{ext}	111.77	30.117	3.86	205.58	30.863	3.182	251.37 5	48.944	31.249	29.766	46.958	107.26	197.38	51.259	36.386
R^2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0443	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$\Delta q, \%$	66.161	142.28	134.03	116.59	116.59	215.22	240.65	164.73	232.15	191.85	276.08	365.58	242.06 3	341.38	417.22

To choose the best fit, the R^2 and Δq criteria (Table 5) were used, obtaining for the MB case the best model that fits is PSO, indicating that the adsorption of the dye on the surface of nDCPD needs two active sites, according to the published in various jobs this is the best model for the adsorption of MB with different adsorbents (Kwak *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019; Uddin & Baig, 2019; Varaprasad *et al.*, 2018; Liu *et al.*, 2019; Zong *et al.*, 2018; Mudyawabikwa *et al.*, 2017; Jaseela *et al.*, 2019; Uddin & Nasar, 2020; Mashkoor & Nasar, 2020a; Pessôa *et al.*, 2019; Bulgariu *et al.*, 2019), while for MO (Table 6) the most appropriate fit is the PFO model involves that only need an one active site to capture the dye, in this case, has been mentioned that the best model for this dye is PFO model (Mounia *et al.*, 2018; Yang & Guan, 2018; Lima *et al.*, 2015), it

means that the structure of the material which contains a Ca/P ratio greater than 1 significantly influences the adsorption.

Although there are investigations where mention that the adsorption kinetics of MO is PSO is equal as MB (Mashkooor & Nasar, 2020b; Bulgariu *et al.*, 2019; Kadhom *et al.*, 2020), which indicates that nCDPD only needs one site to carry out the adsorption of the dye compared to other adsorbents that need two sites to carry out this process. It can also be mentioned that adsorption has no limitations by mass transfer since both intraparticle and external diffusion models are the least suitable for simulating experimental data. In the case of MB, it has an adsorption capacity of 193.33 mg/g to 45 °C, with this value can be inferred that nDCPD has a suitable adsorption capacity, since the reported values are between 434.7 to 23.3 mg/g (Guo *et al.*, 2014; Do-Nascimento *et al.*, 2014; Tabrizi & Yavari, 2015; Uyar *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2016; Zong *et al.*, 2018; Mudyawabikwa *et al.*, 2017; Mounia *et al.*, 2018; He *et al.*, 2019; Shakoor & Nasar, 2016; Sun *et al.*, 2019; Jaseela *et al.*, 2019) while for MO have 125.14 mg/g of adsorption capacity at 25 °C, which also means that can be an appropriate candidate to remove this dye because in the literature the values mentioned are 321-8.474 mg/g (Uddin & Baig, 2019; Mounia *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2018; Islam *et al.*, 2017; Shakoor & Nasar, 2018; Mashkooor & Nasar, 2020b; Kadhom *et al.*, 2020).

In the case of the use of Hydroxyapatite have been reported to remove other dyes showing an adsorption capacity from 362.3 to 11.88 mg/g being that nDCPD is within this range, it has been thought to continue studying its capabilities to remove other dyes in addition to MO and MB (Panneerselvam *et al.*, 2019; Cao *et al.*, 2018; Guan, Cao, Wang,

Marchetti, & Tu, 2018; Lemlikchi *et al.*, 2015; Pai *et al.*, 2019). Figure 4 shows the effect on adsorption capacity for both dyes, being that by increasing the concentration of the bioadsorbent increases the removal percentage this might be because there are more active sites which can capture more molecules of the dyes on the surface, this is consistent with what was reported in the literature for certain intervals of C_{ads} (Pargoletti *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2019; Tabrizi & Yavari, 2015; Uyar *et al.*, 2016; Lv *et al.*, 2019).

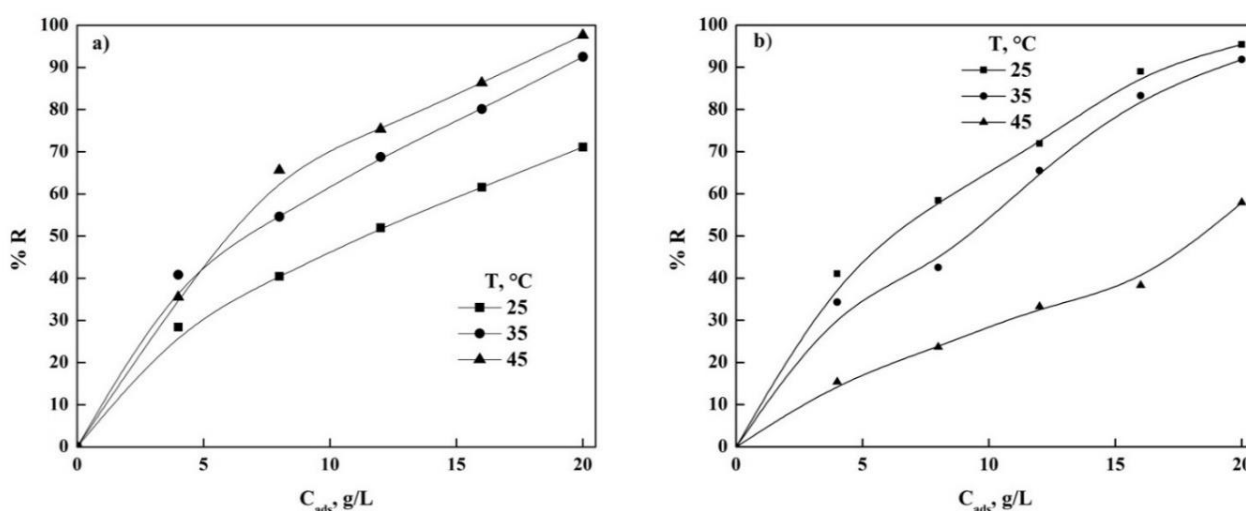


Figure 4. Removal percentage at different temperatures: a) MB and b) MO.

MB and MO are cationic and anionic dyes, respectively, it has been reported that the zero load potential (PZC) of nDCPD is 6.3 (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017), implying that at pH less than this value, the surface is positively charged, which makes MO adsorption (pH of 5.91)

easier at lower temperature and for MB (pH of 4.52) energy has to be added for the adsorption to be carried out given its nature in solution and also as indicated by other authors (Srilakshmi & Saraf, 2016; Hernández-Maldonado *et al.*, 2017) instead of using electrostatic attraction in surface and dye is done by an ion exchange. Based on these results nDCPD extracted from bovine bone represents an option to assist industries and the environment in water care used in the manufacturing processes of various products.

Characterization of nDCPD

Figure 5 shows the nDCPD FTIR spectra and the samples used to adsorb Mb and MO. In the samples there is the band at $3\,292\text{ cm}^{-1}$ that can be assigned to the O-H stretch of the water molecule found in the nDCPD structure (Cao *et al.*, 2018; Hernández-Soto *et al.*, 2019). The peaks at $2\,923$ and $1\,210\text{ cm}^{-1}$ represent the PO-H stretch of the HPO_4^{2-} group and the bending in the O-H plane (Hernández-Maldonado *et al.*, 2017; Pakshiranja *et al.*, 2013; Arifuzzaman & Rohani, 2004; Sopcak *et al.*, 2016). The peaks at $1\,100$, $1\,078$ (shoulder), 960 (shoulder) and 871 cm^{-1} are assigned to the presence of the P-O and P-O (H) stretch present in the HPO_4^{2-} group together with double to 575 and 530 cm^{-1} which can be assigned to the bending vibrations of O-P-O of the nDCPD phosphate group (Hernández-Soto *et al.*, 2019; Sopcak *et al.*, 2016). The vibrations

of the physically linked water were found at $1\,647$ and 668 cm^{-1} , in addition to finding at $1\,418$ and 880 cm^{-1} bands related to the carbonate groups of the apatite present in the sample. The vibrational stretch of the PO_4^{3-} group was observed at 598 cm^{-1} (Hernández-Soto *et al.*, 2019; Islam *et al.*, 2017; Sopcak *et al.*, 2016). All groups participate in the adsorption of dyes on the surface because their intensities are significantly affected by the presence of MB and MO. It should be noted that the intensity of the nDCPD MO spectrum decreases compared to the nDCPD spectrum, which may indicate that there is greater participation of each of the groups in catching MO on its surface which confirms that there is a greater affinity for adsorbing the anionic dye on the cationic.

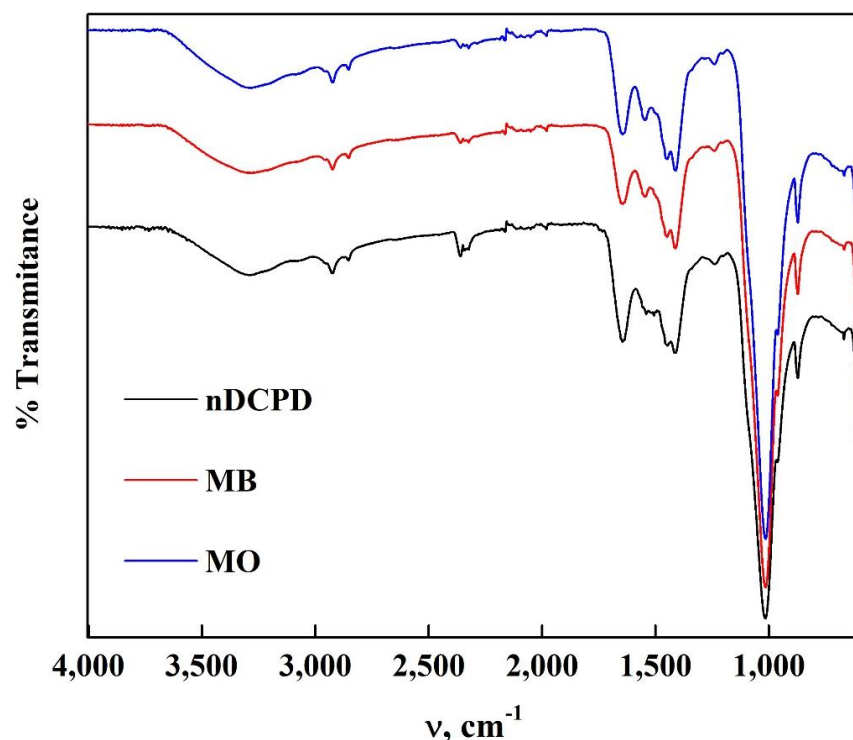


Figure 5. FTIR spectrum for nDCPD used for adsorption of MO and MB.

SEM micrographs of nDCPD are seen in Figure 6a, well-defined monoclinic plate morphology, characteristic of Brushite (Yang *et al.*, 2019). Figure 6b reveals small weights of this apatite, possibly due to the fact that the small grains that form around the nDCPD plate have broken due to the adsorption of the dyes (Mirković *et al.*, 2016).

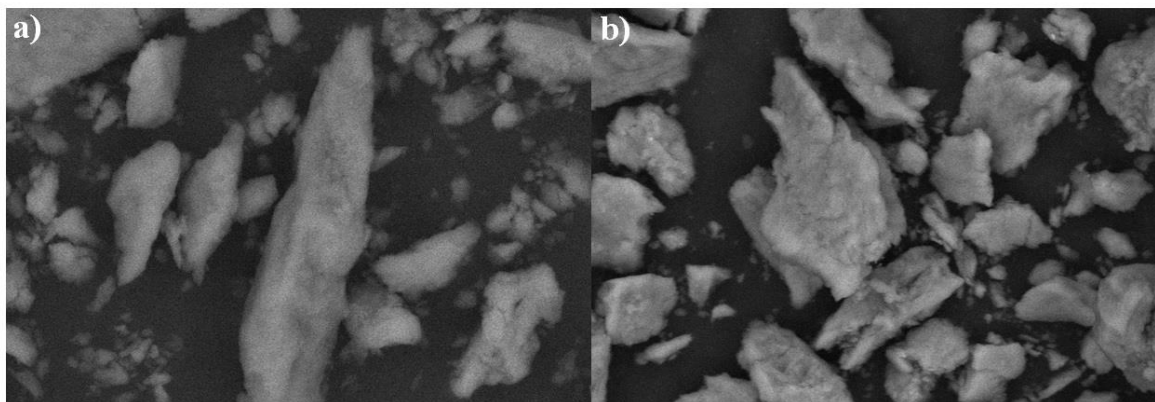


Figure 6. SEM micrograph of Ncdpd: a) 5 μm y b) 10 μm .

The nDCPD adsorption-desorption isotherm shown in Figure 7 evidences that the sample has a type IV isotherm, which is related to a structured porous structure (Mashkoo & Nasar, 2020a; Sing, 1985; Zhou *et al.*, 2014; Türk *et al.*, 2018), with a surface area of 1.16 m^2/g . In the box in Figure 7, look at the pore size distribution ranging from 2 to 16 nm (average diameter equal to 6.05 nm) allowing it to be a mesoporous structure (pore size 2-50 nm). In the works reported by Pessôa *et al.* (2019), and Mashkoo and Nasar (2020a), where also adsorb dyes, the materials used has pore diameter between 1.98 to 2.6 nm and have low

areas compared to other adsorbents such as activated carbon among others (Marques-Fraga *et al.*, 2018b) in such a way that these characteristics are similar to those obtained in our material, we can infer that not only the dyes are adsorbed on the surface of the material, it can also enter the nCDPD pore so that they are adsorbed inside.

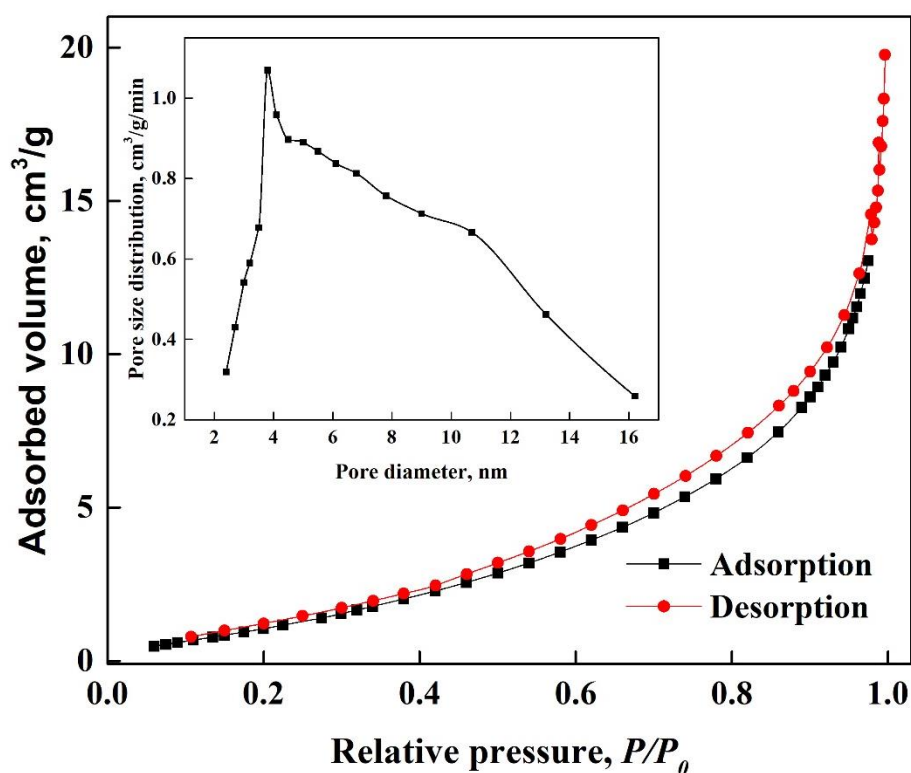


Figure 7. Adsorption-desorption isotherm (pore size distribution).

Conclusions

The results obtained in this work show that nDCPD from the bovine bone has a great capacity to absorb MB and MO dyes, since a removal percentage of 97.1 and 99.4 % was obtained, respectively. Adsorption kinetics revealed that external and intraparticle mass transfer does not limit the adsorption phenomenon and that depending on the dye one or two active sites must be used to carry out this process. It was also found that the process is spontaneous, irreversible, but for MB it is endothermic and for MO is exothermic, indicating that the adsorption process depends heavily on temperature and this causes the energy needed to remove the dye to increase or decrease depending on the nature of the dye. In this case, nDCPD absorbs more quantity and more easily (less energy) to anionic dyes, since at room temperature the maximum adsorption capacity of MO is obtained, otherwise for MB that is a cationic dye more energy is needed to remove it from the solution, in addition to considering the nature of the surface of the bioadsorbent that uses electrostatic interaction to eliminate MO, while for MB the ion exchange is used preferably to remove it from the medium.

The model that best suits the data obtained regardless of the dye in the balance was Freundlich's, allowing to mention the bioadsorption is carried out on a heterogeneous surface allowing each site to have its adsorption energy. The textural properties of nDCPD indicate that they are suitable for the adsorption of both dyes to be carried out, since they can detect this process on the surface and inside the adsorbent. In nDCPD micrographs was observed the classical monoclinic plaque structure in the

material. FTIR results allow us to determine that several groups are involved in the removal of dyes. Based on these results we can say that nDCPD is a good candidate to clean process waters from industries that use dyes because their costs are very accessible, easy to obtain and that they have a high efficiency where have to take the significant effects of temperature and concentration of bioadsorbent.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Mining, Metallurgy and Geology Engineering Department of Guanajuato University and UPIIG-IPN for the infrastructure provided to carry out this project. The authors also want to thank the Research and Postgraduate Secretariat for the financial support for this work (SIP: 20190038).

References

- Abdullah, N. H., Abdul-Ghani, N. A., Razab, M. K. A. A., Noor, A. M., Halim, A. Z. A., Rasat, M. S. M., Wong, K. N. S. W. S., & Amin, M. F. M. (February 2019). Methyl orange adsorption from aqueous solution by corn cob based activated carbon. *AIP Conference Proceeding*, 2068, 020036, Klantan, Malaysia
- Adeogun, A. I., Ofudje, E. A., Idowu, M. A., Kareem, S. O., Vahidhabanu, S., & Babu, S. R. (2018). Biowaste-derived hydroxyapatite for effective removal of reactive yellow 4 dye: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies. *ACS Omega*, 3(2), 1991-2000.

- Altintig, E., Altundag, H., Tuzen, M. B. I., & San, A. (2017). Effective removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic loaded activated carbon as novel adsorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 122, 151-163.
- Arifuzzaman, S. M., & Rohani, S. (2004). Experimental study of brushite precipitation. *Journal of Crystal Growth*, 267 (3-4), 624-634.
- Bhatia, D., Sharma, N. R., Singh, J., & Kanwar, R. S. (2017). Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review. *Critical Reviews Environmental Science Technology*, 47(19), 1836-1876.
- Bulgariu, L., Escudero, L. B., Bello, O. S., Iqbal, M., Nisar, J., Adegoke, K. A., Alakhras, F., Komaros, M., & Anastopoulos, I. (2019). The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 276, 728-747.
- Cai, Z., Sun, Y., Liu, W., Pan, F., Sun, P., & Fu J. (2017). An overview of nanomaterials applied for removing dyes from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(19), 15882-15904.
- Cao, Y.-L., Pan, Z.-H., Shi, Q.-X., & Yu, J.-Y. (2018). Modification of chitin with high adsorption capacity for methylene blue removal. *International Journal Biological Macromolecules*, 114, 392-399.
- Cheng, Z., Liao, J., He, B., Zhang, F., Zhang, F., Huang, X., & Zhou, L. (2015). One-step fabrication of graphene oxide enhanced magnetic composite gel for highly efficient dye adsorption and catalysis. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*, 3(7), 1677-1685.

- Do-Nascimento, G. E., Menezes, B. D. M. M., Ferreira, C. N., Sá-da-Rocha, O. R., & Da-Silva, B. L. (2014). Adsorption of azo dyes using peanut hull and orange peel: a comparative study. *Environmental Technology*, 35(11), 1436-1453.
- Doan, P. M., Dung-Tran, N., Nzihou, A., & Sharrock, P. (2014). Calcium phosphate based materials starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid for the removal of lead(II) from an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 243, 280-288.
- El-Hamidi, A., Mulongo-Masamba, R., Khachani, M., Halim, M., & Arsalane, S. (2015). Kinetics modeling in liquid phase sorption of copper ions on brushite di-calcium phosphate di-hydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD). *Desalination and Water Treatment*, 56(3), 779-791.
- Farroq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A., & Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents- A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101(14), 5043-5053.
- Gross, M., Lima, M. T., Uhlig, M., Ebrahime, A., Roeber, O., Olschewski, B., von Klitzing, R., Schomäcker, R., & Schwarze, M. (2017). Biopolymers for dye removal via foam separation. *Separation and Purification Technology*, 188, 451-457.
- Guan, Y., Cao, W., Wang, X., Marchetti, A., & Tu, Y. (2018). Hydroxyapatite nano-rods for the fast removal of congo red dye from aqueous solution. *Materials Research Express*, 5(6), 065053.
- Guo, J. Z., Li, B., Liu, L., & Lv, K. (2014). Removal of methylene blue from aqueous solutions by chemically modified bamboo. *Chemosphere*, 111, 225-231.

- He, K., Zeng, G., Chen, A., Huang, Z., Peng, M., Huang, T., & Chen, G. (2019). Graphene hybridized polydopamine-kaolin composite as effective adsorbent for methylene blue removal. *Composites Part B*, 161, 141-149.
- Hernández-Maldonado, J. A., Torres-García, F. A., Salazar-Hernández, M. M., & Hernández-Soto, R. (2017). Removal of chromium from contaminated liquid effluents using natural brushite obtained from bovine bone. *Desalination and Water Treatment*, 95, 262-273.
- Hernández-Soto, R., Hernández, J. A., Ardila-Arias, A. N., Salazar-Hernández, M. M., & Salazar-Hernandez, M. C. (2019). The use of industrial waste for the bioremediation of water used in industrial processes. *Water Chemistry*, 1, Chapter 1, 1-19.
- Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2019). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366.
- Islam, M. A., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2017). Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology Environmental Safety*, 138, 279-285.
- Jaseela, P. K., Garvasis, J., & Joseph, A. (2019). Selective adsorption of methylene blue (MB) dye from aqueous mixture of MB and methyl orange (MO) using mesoporous titania (TiO₂) – poly vinyl alcohol (PVA) nanocomposite. *Journal of Molecular Liquids*, 286, 110908-1.

- Kadhom, M., Albayati, N., Alalwan, H., & Al-Furaiji, M., D. (2020). Removal of dyes by agricultural waste. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 16, 100259.
- Kwak, H. W., Hong, Y., Lee, M. E., & Jin, H.-J. (2018). Sericin-derived activated carbon-loaded alginate bead: An effective and recyclable natural polymer-based adsorbent for methylene blue removal. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 906-914.
- Kyzas, G. Z., Bikiaris, D. N., & Mitropoulos, A. C. (2017). Chitosan adsorbents for dye removal: A review. *Polymer International*, 66(12), 1800-1811.
- Lemlikchi, W., Drouiche, N., Belaicha, N., Oubagha, N., Baaziz, S., & Mecherri, M. O. (2015). Kinetic study of the adsorption of textile dyes on synthetic hydroxyapatite in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 233-237.
- Li, D-Q., Wang, J., Guo, Z. G., Li, J., & Shuai, J. (2017). Pectin gels cross-linked by Ca^{2+} : An efficient material for methylene blue removal. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 36-42.
- Li, G., Zhu, W., Zhang, C., Zhang, S., Liu, L., Zhu, L., & Zhao, W.-G. (2016). Effect of a magnetic field on the adsorptive removal of methylene blue onto wheat straw biochar. *Bioresource Technology*, 206, 16-22.
- Lima, T. A. R. M., Brito, N. S., Peixoto, J. A., & Valerio, M. E. G. (2015). The incorporation of chromium (III) into hydroxyapatite crystals. *Materials Letters*, 140, 187-191.

- Liu, Q., Li, Y., Chen, H., Lu, J., Yu, G., Möslang, M., & Zhou, Y. (2019). Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 383, 1-13.
- Lv, S.-W., Liu, J.-M., Ma, H., Wang, Z.-H., Li, C.-Y., Zhao, N., & Wang, S. (2019). Simultaneous adsorption of methyl orange and methylene blue from aqueous solution using amino functionalized Zr-based MOFs. *Microporous and Mesoporous Materials*, 282, 179-187.
- Ma, Y.-Z., Zheng, D.-F., Mo, Z.-Y., Dong, R.-J., & Qiu, X.-Q. (2018). Magnetic lignin-based carbon nanoparticles and the adsorption for removal of methyl orange. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 559, 226-234.
- Marques-Fraga, T. J. M., Dos-Santos-Marques-Fraga, D. M., Da-Silva, T. C., Nascimento-Carvalho, M., & Da-Motta-Sobrinho, M. A. (2018a). Adsorption of reactive dyes onto thermally treated waste from aluminum lamination. *Water Practice & Technology*, 13(3), 629-641.
- Marques-Fraga, T. J., Nascimento-Carvalho, M., Marques-Fraga, D. M. D. S., Da-Silva, M. C. L., Ferreira, J. M., & Da-Motta-Sobrinho, M. A. (2018b). Treated residue from aluminium lamination as adsorbent of toxic reactive dyes – a kinetic, equilibrium and thermodynamic study *Environmental Technology*, 41(6) 669-681.
- Mashkoo, F., & Nasar, A. (2020a). Magnetized *Tectona grandis* sawdust as a novel adsorbent: Preparation, characterization, and utilization for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Cellulose*, 27, 2613-2635.

- Mashkooor, F., Nasar, A., (2020b). Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology–A review on the removal of methylene blue dye. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500, 166408.
- Meksi, N., & Moussa, A. (2017). A review of progress in the ecological application of ionic liquids in textile processes. *Journal of Cleaner Production*, 161, 105-126.
- Mirković, M. M., Lazarević-Pašti, T. D., Došen, A. M., Čebela, A. Ž., Rosić, A. A., Matović, B. Z., & Babić, B. M. (2016). Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushita. *RSC Advances*, 6, 12219-12225.
- Mounia, L., Belkhirib, L., Bollingerc, J.-C., Bouzazad, A., Assadid, A., Tirrib, A., Dahmounie, F., Madanie, K., & Reminie, H. (2018). Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 153, 38-45.
- Mudyawabikwa, B., Mungondori, H. H., Tichagwa, L., & Katwire, D. M. (2017). Methylene blue removal using a low-cost activated carbon adsorbent from tobacco stems: Kinetic and equilibrium studies. *Water Science and Technology*, 75(10), 2390-2402.
- Nayak, A. K., & Pal, A. (2017). Green and efficient biosorptive removal of methylene blue by *Abelmoschus esculentus* seed: process optimization and multi-variate modeling. *Journal of Environmental Management*, 200, 145-159.
- Nogueira-De-Paiva, T., Marques-Fraga, J., Sales, D. C. S., Nascimento-Carvalho, N., & Da-Motta-Sobrinho, A. (2018). Anomalocardia

- brasiliense shellfish shells as a novel and ecofriendly adsorbent of Nylosan Brilliant Blue acid dye. *Water Science Technology*, 78(7), 1576-1586.
- Pai, S., Srinivas-Kini, M., & Selvaraj, R. (2021). *A review on adsorptive removal of dyes from wastewater by hydroxyapatite nanocomposites. Environmental Science and Pollution Research*, 28, 11835-11849.
- Pakshiranja, K., Worku, A. N., Acheampong, M. A., Lubberding, H. J., & Lens, P. N. L. (2013). Cr(III) and Cr(VI) removal from aqueous solutions by cheaply available fruit waste and algal biomass. *Applied Biochemical Biotechnology*, 170, 498-513.
- Panneerselvam, K., Arul, K. T., Warriar, A. R., Asokan, K., & Dong, C.-L. (February 2019). Rapid adsorption of industrial pollutants using metal ion doped hydroxyapatite. *AIP Conference Proceedings*, 2117, 020004. Chennai, India.
- Pargoletti, E., Pifferi, V., Falciola, L., Facchinetti, G., Depaolini, A. R., Davoli, E., Marelli, M., & Cappelletti, G. (2019). A detailed investigation of MnO₂ nanorods to be grown onto activated carbon. High efficiency towards aqueous methyl orange adsorption/degradation. *Applied Surface Science*, 472, 118-126.
- Pavithra, K. G., Kumar, P. S., Jaikumar, V., & Rajan, P. S. (2019). Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 75, 1-19.
- Pessôa, T. S., De-Lima-Ferreira, L. E., Da-Silva, M. P., Pereira-Neto, L., M., Do-Nascimento, B. F., Marques Fraga, T., Freitas-Jaguaribe, E.,

- Cavalcanti, J. V., & Da-Motta-Sobrinho, M. A. (2019). Açaí waste benefiting by gasification process and its employment in the treatment of synthetic and raw textile wastewater. *Journal of Cleaner Production*, 240, 118047.
- Qian, W.-C., Luo, X.-P., Wang, X., Guo, M., & Li, B. (2018). Removal of methylene blue from aqueous solution by modified bamboo hydrochar. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 157, 300-306.
- Rahman, A., Kishimoto, N., Urabe, T., & Ikeda, K. (2017). Methylene blue removal by carbonized textile sludge-based adsorbent. *Water Science and Technology*, 76(11), 3126-3134.
- Rahman, F. B. A., Akter, M., & Abedin, M. Z. (2013). Dyes removal from textile wastewater using orange peels. *International Journal of Scientific and Technology Research*, 2(9), 47-50.
- Raval, N. P., Shah, P. U., & Shah, N. K. (2016). Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: A critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 14810-14853.
- Schamel, M., Barrelet, J. E., Groll, J., & Gbureck, U. (2017). In vitro ion adsorption and cytocompatibility of dicalcium phosphate ceramics. *Biomaterials Research*, 21(10), 1-9.
- Shakoor, S., & Nasar, A. (2018). Adsorptive treatment of hazardous methylene blue dye from artificially contaminated water using cucumis sativus peel waste as a low-cost adsorbent. *Groundwater for Sustainable Development*, 5, 152-159.

- Shakoor, A., & Nasar, A. (2016). Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 154-163.
- Shakoor, S., & Nasar, A. (2017). Utilization of *Punica granatum* peel as an eco-friendly biosorbent for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. *Journal of Applied Biotechnology & Bioengineering*, 5(4), 242-249.
- Sing, K. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Chemistry Pure & Applied*, 57, 603-619.
- Singh, K. K., Hasan, S. H., Talat, M., Singh, V. K., & Gangwar, S. K. (2009). Removal of Cr (VI) from aqueous solutions using wheat bran. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 113-121.
- Sivakumar, A., Murugesan, B., Loganathan, A., & Sivakumar, P. (2014). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2300-2306.
- Sopcak, T., Medvecký, L., Giretova, M., Stulajterova, R., Durisin, J., Girman, V., & Faberova, M. (2016). A review on decolourisation of dyes by photodegradation using various bismuth catalysts. *Materials Characterization*, 117, 17-29.
- Srilakshmi, C., & Saraf, R. (2016). Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: Synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 134-144.

- Sun, B., Yuan, Y., Li, H., Li, X., Zhang, C., Guo, F., Liu, X., Wang, K., & Zhao, X. S. (2019). Waste-cellulose-derived porous carbon adsorbents for methyl orange removal. *Chemical Engineering Journal*, 371, 55-63.
- Tabrizi, N. S., & Yavari, M. (2015). Methylene blue removal by carbon nanotube-based aerogels. *Chemical Engineering Research and Design*, 94, 516-523.
- Tamimi, F., Sheikh, Z., & Barralet, J. (2012). Dicalcium phosphate cements: Brushite and monetite. *Acta Biomaterialia*, 8(2), 474-487.
- Tara, N., Siddiqui, S., Rathi, I., Chaudhry, G., Inamuddin, S. A., & Asiri, M. (2020). Nano-engineered adsorbent for the removal of dyes from water: A review. *Current Analytical Chemistry*, 16, 14-40.
- Türk, S., Altınsoy, I., Çelebiefe G., Ipek, M., Özacar, M., C., & Bindal. (2018). Biomimetic coating of monophasic brushite on Ti6Al4V in new m-5xSBF. *Surface & Coatings Technology*, 351, 1-10.
- Uddin, M. K., & Baig, U. (2019). Synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and their performance towards methyl orange dye removal: Characterisation, adsorption and response surface methodology. *Journal of Cleaner Production*, 211, 1141-1153.
- Uddin, M., K., & Nasar, A. (2020). Decolorization of basic dyes solution by utilizing fruit seed poder. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 24(2), 345-355.
- Uyar, G., Kaygusuz, H., & Erim, F. B. (2016). Methylene blue removal by alginate-clay quasi-cryogel beads. *Reactive and Functional Polymers*, 106, 1-7.

- Varaprasad, K., Nunez, D., Yallapu, M. M., Jayaramudu, T., Elgueta, E., & Oyarzund, P. (2018). Nano-hydroxyapatite polymeric hydrogels for dye removal. *RSC Advances*, 8, 18118-18127.
- Wang, N., Chen, J., Wang, J., Feng, J., & Yan, W. (2019). Removal of methylene blue by Polyaniline/TiO₂ hydrate: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism studies. *Powder Technology*, 347, 93-102.
- Wang, X. S., Zhou, Y., Jiang, Y., & Sun, C. (2008). The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2-3), 374-385.
- Yang, C., Yu, X., Guan, L., Wang, J., Yang, X., Lin, M., You G., Tan, S., & Ge, M. (2019). Enhanced fluoride removal behaviour and mechanism by dicalcium phosphate from aqueous solution. *Environmental Technology*, 40(28), 3668-3677.
- Yang, Y., & Guan, C. (2018). Adsorption properties of activated carbon fiber for highly effective removal of methyl orange dye. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 208, 012005 (1-10).
- Yaseen, A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, 1193-1226.
- Zhang, B., Wu, Y., & Cha, L. (2019). Removal of methyl orange dye using activated biochar derived from pomelo peel wastes: performance, isotherm, and kinetic studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 41(1), 125-136.

- Zhou, J. Z., Feng, L., Zhao, J., Liu, J., Liu, Q., Zhang, J., & Qian, G. (2014). Efficient and controllable phosphate removal on hydrocalumite by multi-step treatment based on pH-dependent precipitation. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 219-225.
- Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., & Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution*, 252, 352-365.
- Zong, Y., Li, K., Tian, R., Lin, Y., & Lu, C. (2018). Highly dispersed layered double oxide hollow spheres with sufficient active sites for adsorption of methyl blue. *Nanoscale*, 10, 23191-23197.

DOI: 10.24850/j-tyca-2021-03-09

Notes

Using 2D-hydraulic modelling together with SfM and YouTube to estimate peak discharge

Usando modelado hidráulico en 2D junto con SfM y YouTube para estimar caudal pico

Andy Giler-Ormaza¹, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6887-392X>

Jonathan L. Carrivick², ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9286-5348>

Mark W. Smith³, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4361-9527>

¹Department of Hydraulic Engineering, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Portoviejo, Ecuador, andygiler90@hotmail.es

²School of Geography, University of Leeds, Leeds, United Kingdom, j.l.carrivick@leeds.ac.uk

³School of Geography, University of Leeds, Leeds, United Kingdom, m.w.smith@leeds.ac.uk

Corresponding author: Andy Giler-Ormaza, andygiler90@hotmail.es

Abstract

Despite the major damages caused by El Niño South Oscillation (ENSO) rainfall events, there remains a paucity of discharge records for flash

floods in Manta, one of Ecuador's largest cities. To address this data gap, this research presents a new workflow pipeline to make use of crowd-sourced data; specifically, we couple conventional two dimensional (2D) hydraulic modelling with Structure-from-Motion (SfM) and YouTube videos to obtain reliable post-flood, indirect estimates of peak discharge for an ungauged ephemeral river. A sub-metre-resolution Digital Elevation Model (DEM) of the river reach was obtained using SfM; the estimated "observed" high water levels from YouTube videos were compared against several 2D hydraulic simulations to find the best fit of 0.43 m. Water velocity observations confirmed these discharge estimates. The research herein indicates that novel workflows, including open-source data freely available on social media platforms, can provide indirect peak discharge estimates and, looking further ahead, can become a tool for flood risk management.

Keywords: Peak discharge, indirect estimates, 2D hydraulic modelling, YouTube, structure-from-motion, ephemeral river, flash flood.

Resumen

A pesar de los grandes daños causados por los eventos de lluvia de El Niño-Oscilación del Sur (ENSO), sigue habiendo una escasez de registros de caudales de inundaciones repentinas en Manta, una de las ciudades más grandes de Ecuador. Para abordar tal brecha de datos, esta investigación presenta una nueva línea de flujo de trabajo para hacer uso de datos de fuentes múltiples; en específico, combinamos modelos hidráulicos bidimensionales (2D) convencionales con *Structure-from-Motion* (SfM) y videos de YouTube para obtener estimaciones indirectas

fiables de caudal máximo para un río efímero no aforado. Las estimaciones se realizan posterior a las inundaciones. Se obtuvo un modelo de elevación digital (DEM) de resolución submétrica del tramo del río utilizando SfM; los niveles de agua máximos "observados" de los videos de YouTube se compararon con varias simulaciones hidráulicas en 2D para encontrar el mejor ajuste dentro de 0.43 m. Las observaciones de la velocidad del agua confirmaron esas estimaciones de caudal. La investigación en este documento indica que los flujos de trabajo novedosos que incluyen datos de código abierto disponibles gratuitamente en las plataformas de redes sociales pueden proporcionar estimaciones indirectas de caudales máximos y, en lo posterior, pueden convertirse en una herramienta para gestión de riesgo de inundaciones

Palabras clave: caudal pico, estimaciones indirectas, modelado hidráulico en dos dimensiones, YouTube, *Structure-from-Motion* (SfM), río efímero, inundación repentina.

Received: 22/10/2018

Accepted: 18/08/2020

Introduction

Flash floods are defined as floods that occur over a short period, and usually carry a significant amount of debris. They can be observed mostly in streams with high longitudinal slopes; however, the phenomena can also take place when sediment is rapidly transported as a result of heavy rainfalls (Ballesteros-Cánovas *et al.*, 2011). Authorities, practitioners and researchers, need to know the discharge of flash floods in order to propose better water and flood risk management plans. Yet, direct measurement of peak flash flood discharges is challenging owing to the flood's destructive nature (Bull & Kirkby, 2002) and the inability to provide reliable rating curves for high-magnitude flows. Indirect peak discharge estimates are thus considered to be a more practical alternative.

As part of the indirect methods, hydraulic modelling is perhaps the most common approach. It can be used to estimate peak discharge if sufficient observations or records of the peak water flow height are available (Herschy, 1998; Simmers & IAH, 2003). However, there are issues associated with the errors of conventional one-dimensional (1D) hydraulic estimates. Slope-area methods, for instance, can overestimate discharge by up to 50 % (Lumbroso & Gaume, 2012), and by more than 100 % in rivers with steep slopes (more than 0.01 m m^{-1}).

Given the limitations of these existing methods, two-dimensional (2D) hydraulic modelling is now regarded as a better choice. It avoids the subjectivity of 1D modelling, in which representative channel cross-sections have to be chosen from an often quite variable river reach (Hunter, Bates, Horritt, & Wilson, 2007). Conversely, 2D modelling requires a Digital Elevation Model (DEM), and thus the characteristics of the river bed are better represented, and a more accurate estimation of discharge can be expected where high-resolution DEMs are available.

However, in developing countries such as Ecuador, high-resolution DEMs are less widely available than in more developed countries. The solution to this issue might be provided by photogrammetric techniques.

Finally, video recordings of flood events are commonly found nowadays online, providing an opportunity to gain more information on the flood events and assist discharge estimates.

This study's aim is to explore the use of an ensemble composed of 2D hydraulic modelling, together with Structure-from-Motion (SfM) and YouTube videos to obtain reliable post-flood, indirect estimates of peak discharge for an ephemeral river. This aim will be achieved through the following specific objectives:

1. Obtain a sub-metre-resolution DEM of the river reach using SfM techniques;
2. Employ YouTube videos to estimate "observed" high water marks/levels and water velocity; and,
3. Incorporate this data into a state-of-the-art 2D hydraulic model and perform several 2D hydraulic simulations to find the best fit with the "observed" parameters.

Study area

Manta city region in coastal Ecuador is often affected by heavy, many of which resulting from El Niño (ENSO). In 2012, 300 dwellings were affected and 40 persons were displaced from their homes as a result of flash floods in the Burro River (El Universo, 2012; El Diario, 2012). This river has flooded several times, and inhabitants know they are at risk when heavy rains occur (El Diario, 2016). Despite these issues, to date, local authorities do not have publicly available estimates of the volumes of water flowing in this river during flash flood events.

The catchment of Burro River is located in a semi-arid region (Giler-Ormaza, 2018) which is heavily urbanized. GIS analysis based on online Ecuadorian Government data suggests that 14.7 % of the catchment area upstream of the study reach is an urban zone. However, based on field recognition, we estimate a larger proportion of the land use to be an urban zone.

One reach for Burro River has been selected. This particular reach was chosen because of the availability of video recordings on YouTube, which allows for better indirect flood estimation. It will hereafter be referred to as the "Burro reach" (WGS84 17S coordinates S 9893400; W 532000) and has an upslope drainage area of 32.38 km². Reach length is ~110 m, but width varies between 17 and 22 m. There are two sections of the Burro reach, divided by a bridge (Figure 1). The width of the reach (including its banks) upstream of the bridge (sub reach BU) is 17 m, while downstream from the bridge (sub reach BD) the width is 22 m. The river bed is covered with naturally growing weeds with banks protected with gabions. The local soil is highly erodible.

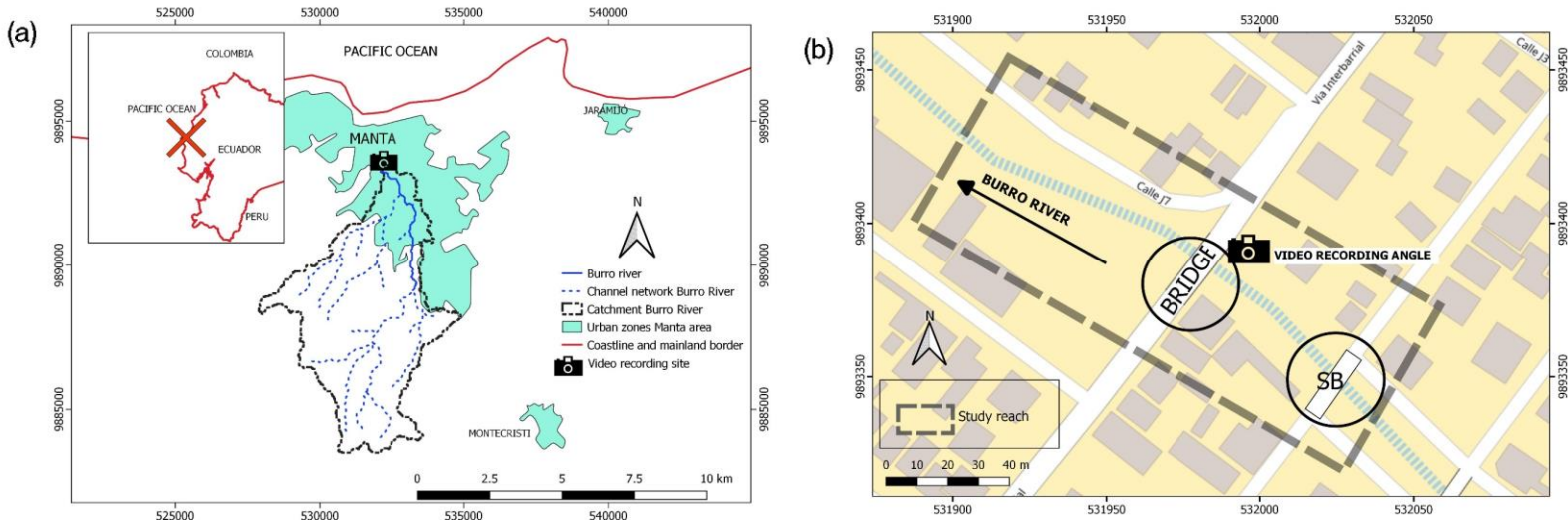


Figure 1. (a) Burro River Study Area. Location in Ecuador and Burro river catchment in Manta city; (b) "Burro reach" and its urban surroundings at flood risk are shown. Water flows from the bottom right to the top left. Note the bridge in the middle of the reach and also the "smaller bridge" (SB) located immediately upstream of the reach. The angle from which the YouTube video was recorded is also represented.

At the time of data collection for this study, the Burro reach was densely vegetated, which poses a challenge to the SfM technique and the indirect peak discharge estimate.

Materials and methods

DEM creation

Since Smith, Carrivick, Hooke and Kirkby (2014) established that SfM provides a high accuracy DEM when compared to dGPS surveyed cross-sections, no cross-sections were surveyed, and only a SfM survey was carried out. Highly visible targets (400 mm in height) were deployed across the study reach as Ground Control Points (GCPs) to overcome the widespread presence of vegetation in the river reach. Since the study rationale was to use only commonly available equipment and methods suited for use in the developing world, a compass bearing and a low-cost Laser Rangefinder (LRF) Nikon 550 AS were employed to survey the GCPs in a local coordinate system. The LRF is believed to suffice for this type of data collection since it is accurate to the decimeter level (Smith *et al.*, 2014). With an accuracy of this level, the resulting point cloud will allow for the 2D hydraulic modelling to be performed with sufficient accuracy, given the application for which it is being employed.

Photographs of the Burro reach were taken from the highest points of the nearby banks and bridges (Figure 2) with a commercial camera (NIKON COOLPIX S3400). The reach was divided into two sections: one section upstream of the bridge (hereafter called BU) and another downstream from the bridge (hereafter called BD).

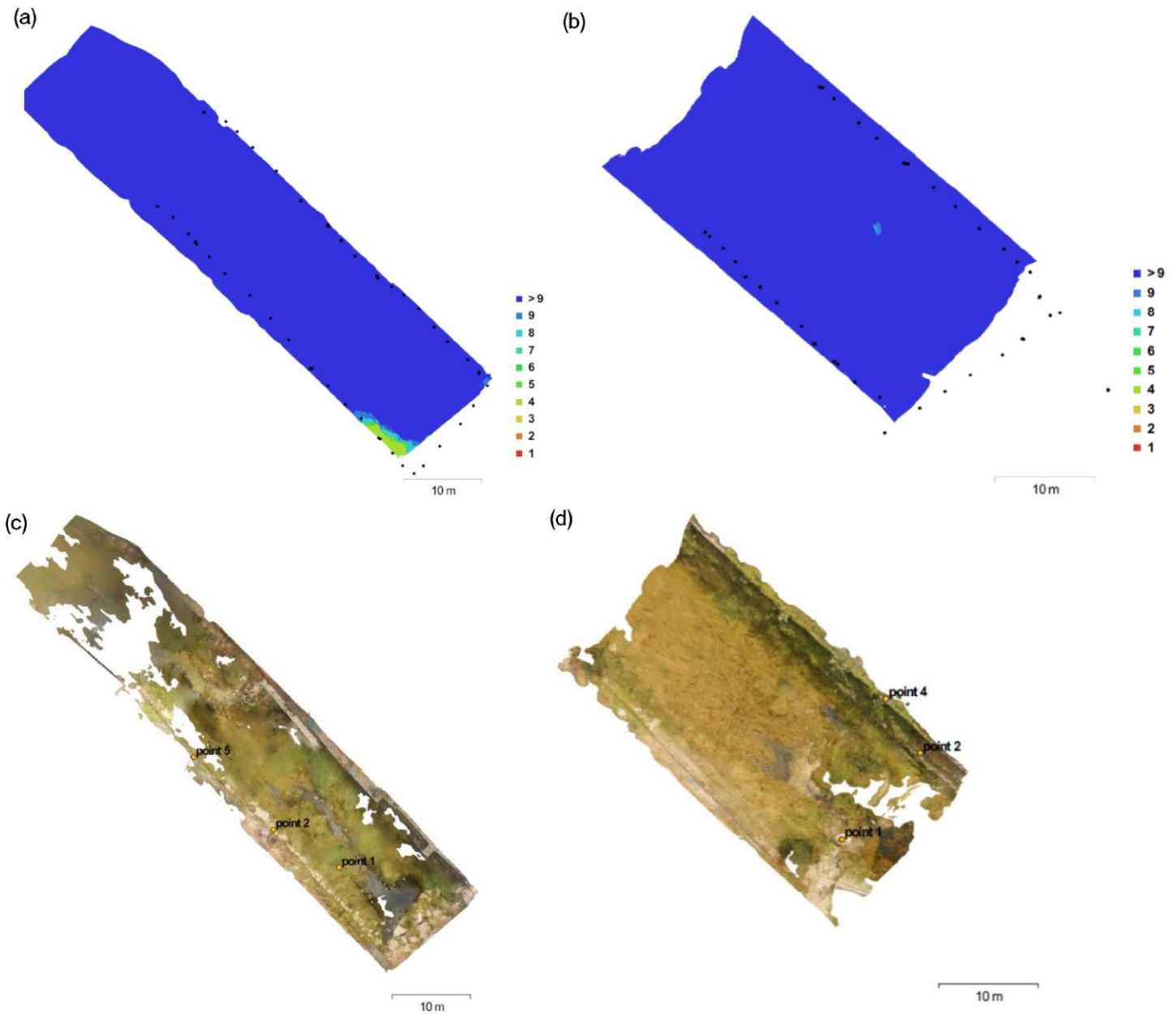


Figure 2. Plan view with details of the fieldwork for the sections surveyed: a) show the camera locations (black dots) and the image overlap (coloured scale) for (a) Burro Upstream (BU) and (b) Burro Downstream (BD) section. Note the semi-loop followed to take the

pictures and the almost uniform overlap for all surveys. (c) and (d) are the plan view with details of the fieldwork for the sections surveyed for BU section and BD section respectively. The water flows from the bottom right to the top left.

Six GCPs were laid for the Burro reach, three at each side of the bridge. While more GCPs and a greater spatial distribution would have been preferable, Smith *et al.* (2014) found good results with few GCPs; however, the same study found that the SfM-generated point cloud deviated from the actual terrain elevation for those points located far from the GCPs. High water marks are ideally surveyed directly during fieldwork; however, this proved impractical because the flash flood event studied took place several years ago, and there were no remaining high water marks in the selected river reach. On the other hand, the availability of video recordings allowed for the recognition of high water elevations (HWE).

Amongst alternatives for SfM processing, such as 123D Catch (Autodesk, 2016) and Photomodeler (Photomodeler, 2016), Agisoft PhotoScan was chosen to build the point cloud. This software provides a Graphical User Interface (GUI) in which both SfM and MVS can be found (Agisoft, 2016). The GUI provided an easy-to-follow workflow which guides the user through the necessary steps. The photographs were aligned and the GCPs were manually identified. Agisoft allows for the evaluation of the errors between the GCPs local coordinates and the point cloud coordinates assigned by the software.

The resulting dense point cloud was exported for further processing to the free/open-source software CloudCompare (CC) (Girardeau-Montaut *et al.*, n.d.). Burro reach sections were merged manually in CloudCompare by aligning the clouds using easily identifiable common points. The point clouds were then Octree resampled to decimate the dense Agisoft output, reducing the number of points between ten and one-hundred thousand, which is necessary for creating a bathymetry for 2D hydraulic modelling. Finally, DEMs were transferred to ArcMap for further analysis and visualization (Figure 3).

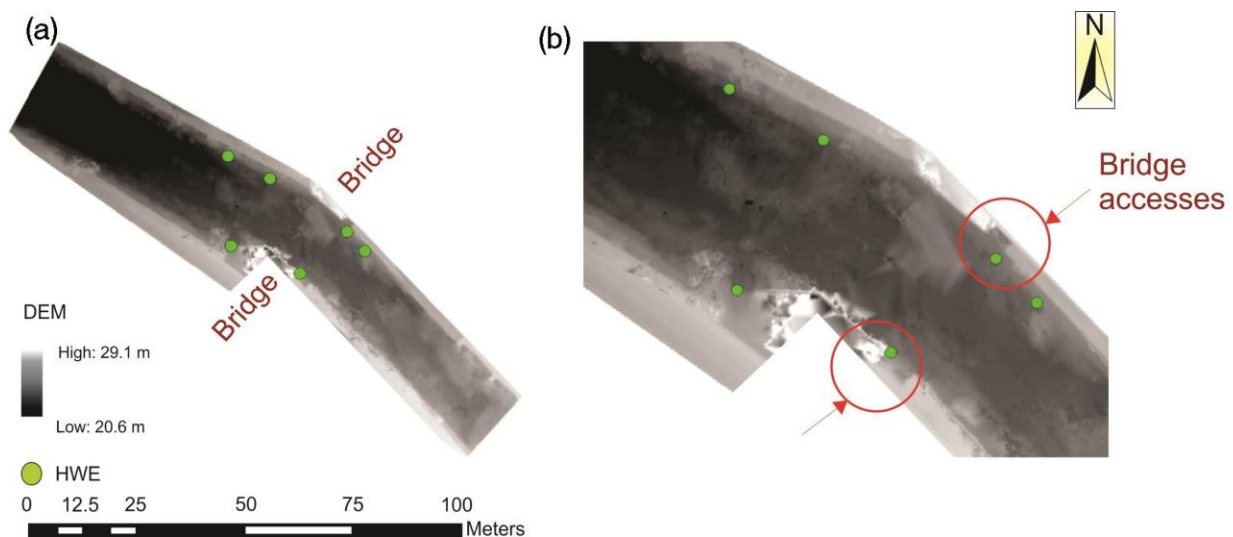


Figure 3. Plan view in of the Digital Elevation Model (DEM) of Burro reach in a Geographical Information System (GIS). The high water elevation (HWE) points are included in green: (a) is the total extent of the reach and the DEM; (b) is the control section (by the bridge) zoomed in.

High water marks (elevation) and water velocity measurements from YouTube

The use of YouTube videos to inform hydraulic modelling is relatively novel; nonetheless, it has shown considerable promise (Le-Boursicaud, Pénard, Hauet, Thollet, & Le-Coz, 2016). This type of approach allows for a more complete assessment of flash flood peak discharges because velocity values can also be inferred from the videos. Another advantage of using YouTube videos is the emerging concept of “citizen science” (Buytaert *et al.*, 2014) in hydrologic research. This can allow researchers and practitioners to obtain more evidence to strengthen their analyses of peak discharge and related events. Video recordings could thus be a good and innovative alternative approach to the identification of high water marks.

The video of the Burro river reach can be found on the YouTube platform (https://www.youtube.com/watch?v=QPEYdHd_8DY). The video was not recorded by the authors of this paper. Attempts were made to contact the video’s owner, without success. From the video, High Water Elevation (HWE) points were inferred for the Burro reach, and as were surface water velocity estimates. HWE marks are useful to compare and calibrate the hydraulic modelling outputs. For HWE points, visual identification focused on points that are readily found in the video, point cloud and DEM. This led to the choice of HWE in the bridge accesses used

for maintenance (hereafter simply called bridge accesses) and in the first row of gabions of the right river bank. As a basic rule, the hydraulic simulations are intended to comply with the condition of not flooding the “bridge accesses,” as can be observed in the corresponding video. For these reasons, HWE marks were placed around that area (Figure 3).

For water velocity measurements, two images from the video, in which a floating object appears, the distance that the object has travelled (through a control section) and the time of travel were employed to compute the water surface velocity. The latter result is used with a coefficient to transform water surface velocity to depth-averaged velocity. Following Dramais, Le-Coz, Camenen and Hauet (2011), the coefficient was set to 0.8. By having one single depth-averaged velocity value, this approach enables the assessment of the 2D hydraulic modelling results. Confirmation of the velocity was carried out using the velocity-head method (see equation 1) on the piers of a smaller bridge (SB) located just upstream of the Burro reach (See Figure 1). In this paper, said velocity is referred to as “observed” velocity.

$$v = \sqrt{2g\Delta h} \quad (1)$$

The velocity-head method computes velocity (v , in m s^{-1}) based on the difference in water surface elevation (Δh , in m) between the upstream and the downstream of an obstacle and the acceleration due to gravity (g , in m s^{-2}). These are employed in Bernoulli’s equation, assuming the water velocity immediately upstream from the obstacle to be zero.

Hydraulic modelling

Rapid initial estimation of flow rate

The Slope-conveyance method was briefly employed as a guide for the input discharges to be modelled by the 2D modelling software. The wetted perimeter and wetted cross-sectional area were computed based on the HWE points from the video recordings. The Manning's n value chosen was 0.06, based on tables provided by Arcement and Schneider (1989), and Chow, Maidment and Mays (1988).

2D hydraulic modelling

Hydraulic modelling in 2D was undertaken instead of 1D modelling, following the consideration of several aspects. First, river flows can be considered a dynamic process and conveyance capacity should not be

determined by taking into account only one cross-section. Instead, a river reach should be considered (Guan, Carrivick, Wright, Sleigh, & Staines, 2016). 2D hydraulic modelling allows for a visual evaluation of different localized events of critical importance, such as high localized velocities. Many localized events may be found in a single reach, given that vegetation cover and river bed elevation are spatially variable throughout the reach. Spatially distributed visualization of the interactions between river bed and flow can be obtained with 2D hydraulic modelling. Furthermore, concerning our study reach, which is surrounded by bridges and located in an urban area, 2D hydraulic models might be better suited to represent the velocity (Gaume & Borga 2008). Among the different 2D modelling suite options available, Delft3d was chosen. This software now has a free/open-source version, has performed well in hydrodynamic simulations (Williams *et al.*, 2013; Yuill, Gaweesh, Allison, & Meselhe, 2016; Gebrehiwot, Haile, De-Fraiture, Chukalla, & Embaye, 2015; Hosseini & Coonrod, 2011), and has already been used in conjunction with SfM (Javernick, Hicks, Measures, Caruso, & Brasington, 2016; Smith *et al.*, 2014).

Delft3d comprises several modules for different applications. For this study's purposes, only three components were necessary: RGFRID, QUICKIN and FLOW. The point cloud created in Agisoft and edited in Cloud Compare is imported as a "sample" in RGFRID and a grid is created. The grid was created with less than 0.02 orthogonality to comply with the condition of the Delft3d FLOW module (Deltares, 2014). The mean grid cell size is less than 0.25 m². As with other 2D modelling suites, if the cell size were smaller, the required processing time would increase significantly (Néelz & Pender, 2013). Because several runs were

attempted in this study, and sensitivity analysis for certain parameters was performed, long processing times were not desired.

Moving to QUICKIN, a depth map (*i.e.*, bathymetry) is created within Delft3d. The options employed are Grid Cell Averaging, Triangular Interpolation and Internal Diffusion. For more details on the functioning of these options, the reader is referred to Deltares (2011). For the creation of the bathymetry, the corresponding point cloud created was used.

After a rapid sensitivity analysis of all parameters and from a review of the literature, the following combination of parameters was employed: a) the time step at 0.001 minutes; b) two “time-discharge” boundary conditions located at the upstream and downstream boundaries of the reach, which allowed us to constrain the modelling based on flow rate and time (*i.e.*, a hydrograph); c) the roughness parameter was set at 0.06; d) the eddy viscosity at 0.01 m²/s; and e) the numerical “scheme” was set at “flood”. Roughness is harder to define for 2D modelling when compared to Manning’s *n* employed in 1D modelling since when using 2D models, part of the roughness is already explicitly represented by the digital terrain model (*i.e.*, the bathymetry in Delft3d). In addition, worldwide there is less experience using 2D modelling. It was finally decided that values from the tables of Arcement and Schneider (1989) and Chow *et al.* (1988) would be used, taking into account the extensiveness of vegetation cover.

The simulations are intended to comply with the condition of not flooding the “bridge accesses” as observed in the video. Input hydrographs (presented in Figure 4) were adopted based on the rapid

slope-conveyance computation employed to approach reasonable discharge values. The validity of these values was also confirmed following analysis of flow envelope curves, as suggested by Lumbroso and Gaume (2012).

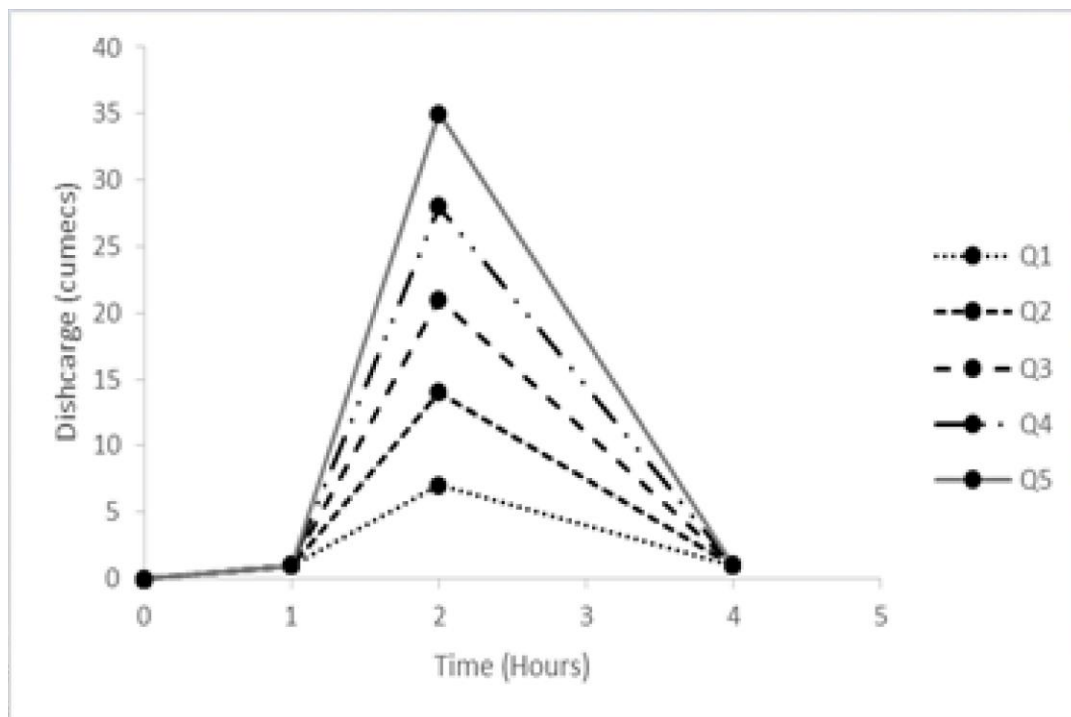


Figure 4. Input hydrographs for 2D hydraulic simulations of the Burro reach.

To quantify vertical errors in the simulations, three metrics of residuals were selected. Those were the Root Mean Squared Error (RMSE), the Mean Error (ME) and the Mean Absolute Error (MAE). The residuals were computed based on a comparison of the water depth observed (in the video) and modelled (with Delft3d).

In summary, several hydraulic simulations were performed in Delft3d. The three criteria that were employed to establish whether the peak discharge estimates can be considered reliable were: a) the vertical accuracy (residuals) of the HWE points; b) the inundation of the bridge accesses; and c) the water velocity. Additional criteria used was the accuracy of the estimates in x and y (from plan view); however, this was not quantified, but rather assessed only visually with the spatially distributed outputs of Delft3d. A diagram to summarize the methods is presented in Figure 5.

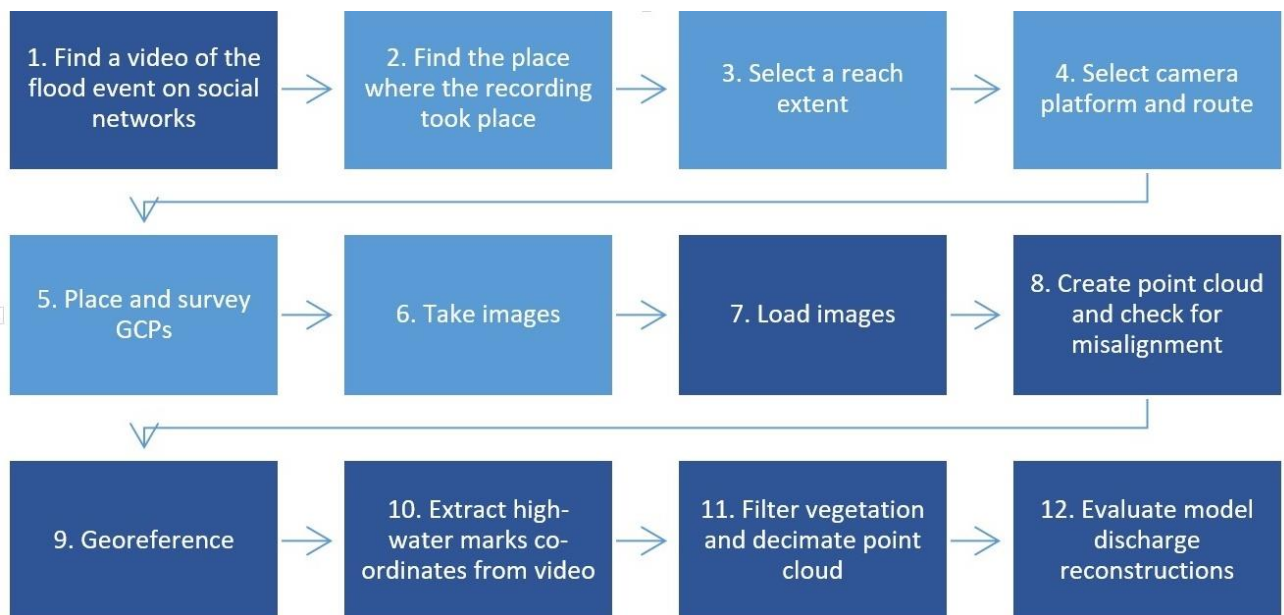


Figure 5. Workflow for postflood indirect discharge estimation employing the ensemble of social network, SfM and 2D Hydraulic Modelling. Darker colours in the diagram are employed to represent desk work.

Results

Georeferencing errors in Agisoft were different for the upstream (RMSE = 0.17 m) and downstream (0.30 m) reaches; however, both are within the accuracy anticipated for the laser rangefinder method.

Six HWE points were selected for our study reach (see Figure 3 and Figure 6). Pointcloud editing in CC was undertaken to eliminate excessive vegetation in several areas of the reach, especially, dense vegetation patches in the area near the right-hand access to the bridge. Consequently, the final DEM and bathymetry do not adequately represent part of the right bank. Nevertheless, one HWE point was placed there to quantify the vertical error. If the video recordings for the Burro reach had been obtained from a higher position, more GCPs could have been used.

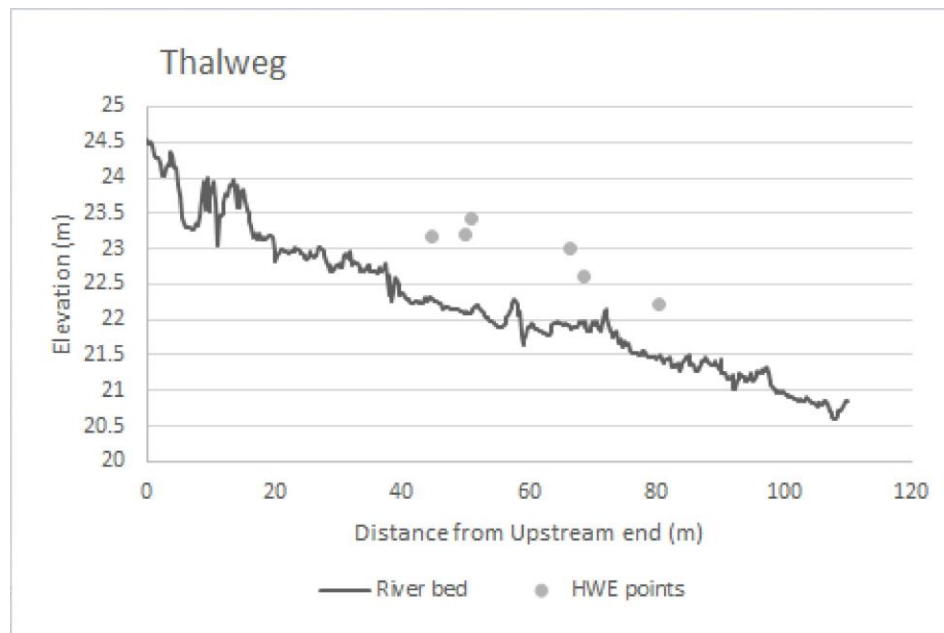


Figure 6. Long profile of Burro River reach bed at the thalweg. High water elevation (HWE) points are also shown.

The residuals are summarized and presented in Table 1. Many are smaller than the Delft3d grid cell size, and the best fit is similar to the point cloud georeferencing error (0.30 m). However, not accounting for horizontal errors numerically can be considered a limitation. This limitation of the numerical assessment confirms the need for visual, spatially distributed results from Delft3d. The planform inundation maps confirm the findings presented in the residuals table.

Table 1. Metrics of residuals of simulations. RMSE is the Root Mean Squared Error, ME, the Mean Error; and MEA, the Mean Absolute Errors. The best fits are in bold.

Discharge ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	Residuals		
	RMSE (m)	ME (m)	MAE (m)
7	0.57	-0.51	0.51
14	0.43	-0.28	0.34
21	0.50	0.08	0.46
28	0.59	0.27	0.53
35	0.65	0.40	0.60

The results shown in the distributed velocity output maps (Figure 9) are compared to the velocity estimates from the video (Figure 7). In Figure 9, the velocity in the middle of the river matches those estimates from the video (between 3 and 4 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$). This might suggest that 21 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ is closer to being the actual discharge. However, in Figure 8, it is observed that with such a discharge (21 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) there is 0.30 m of water depth in the left access of the bridge. Since the criteria are not in agreement, what could then be stated is that the actual discharge for the Burro reach is likely to be between 14 and 21 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$. Note that the increase in velocity in the zoomed-in area seems to correspond to a funnel effect caused by the vegetation patch near the right access of the bridge. Interestingly, it is possible that such an effect took place at the moment when the video was recorded. Finally, Froude numbers for the Burro reach (not presented) indicate patches where subcritical flow dominates and others where critical and supercritical flow occur. Most of the Froude number values fell within 1.3 and 0.8.



Figure 7. Key images for measurements from YouTube videos: (a) show the extent of the “control section” when a floating object enters, and (b) when it exits the section. The bridge access of the left bank can be observed. One of the HWE points was placed in that location. In (c) the section employed to apply the velocity-head method. Notice the jump in the piers of the smaller bridge (SB) located immediately upstream from the study reach.

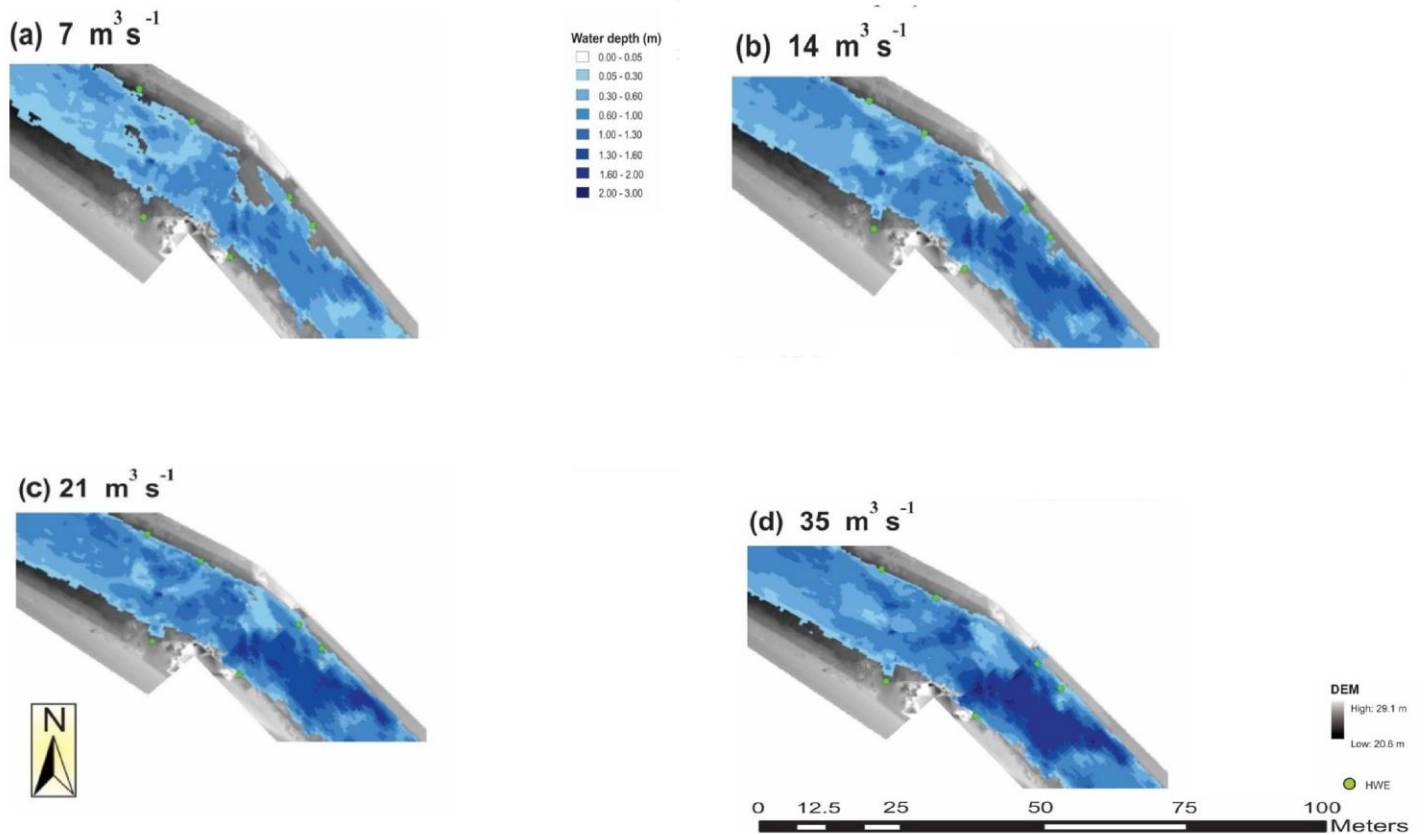


Figure 8. 2D hydraulic modelling results for water depth at the Burro reach. Water depth simulation results for (a) $7 \text{ m}^3/\text{s}$; (b) $14 \text{ m}^3/\text{s}$; (c) $21 \text{ m}^3/\text{s}$; (d) $35 \text{ m}^3/\text{s}$.

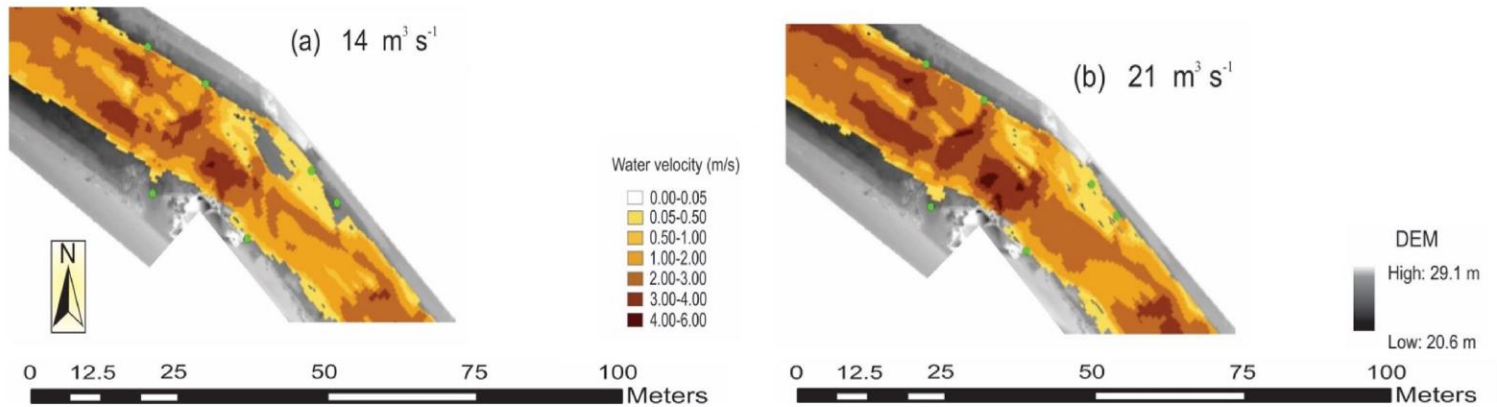


Figure 9. 2D hydraulic modelling results for the depth-averaged velocity at the Burro reach. Velocity simulation results are presented at (a) $14 \text{ m}^3/\text{s}$ and (b) $21 \text{ m}^3/\text{s}$.

Discussion

The ensemble of 2D hydraulic modelling, SfM and YouTube videos has been shown to work well and provide estimates for the peak flow rate of a flash flood occurring in an ephemeral river.

Regarding fieldwork, SfM is a rapid and inexpensive tool to obtain DEMs (Carrivick, Smith, Quincey, & Carver, 2013), and while Smith *et al.* (2014) mentioned that the applicability of SfM techniques is limited to certain types of reaches, namely those with little standing water and

scarce vegetation cover; here, the terrain model generated responded well to the 2D hydraulic modelling despite challenges with the extensive vegetation cover of the Burro reach. This study's results thus seem to broaden the applicability of the SfM approach. The DEM obtained has a high resolution, especially for such a data-scarce area.

Considering velocity estimates, if the control section distance is short (in our case 5 m; see Figure 5 (a and b) errors in velocity estimates are likely to increase. Here, the availability of only one video recording limited the measurements. We believe low video resolution and short control sections are unlikely to be problematic in the near future since more video recordings could be available; especially if local authorities adopt the approach presented here and encourage people by the river to pro-actively take video footage of floods as a part of flood risk management.

Finally, compared to slope-conveyance or 1D hydraulic modelling, the 2D approach requires significantly more time to run and a higher level of user expertise. There are more ways in which the outputs of 2D modelling could be affected. Eddy viscosity values, the time step, grid resolution (*i.e.*, cell size) and Courant numbers for numerical stability (Deltares, 2016) must be carefully handled. In the several iterations undertaken here, it was noted that when the time step was inadequate, unrealistic patterns of flow depths and flow directions emerged; leading to erroneous quantification of the most appropriate fits.

Conclusions

An ensemble of 2D hydraulic modelling software (Delft3d) together with SfM and YouTube videos was explored. To the authors' knowledge, this the first time that such an ensemble has been tested. With this ensemble, estimates of peak discharge have been made for a flash flood event occurring in an ephemeral river. Several discharge simulations were tested to find the best fit with the "observed" parameters at 0.43 m (RMSE). For the flood event is shown in the video, the actual discharge for the Burro reach is estimated as being between 14 and 21 m³ s⁻¹. From the simulations, some high-velocity patches (3 to 4 m s⁻¹) match the "observed" velocities and lend support to the discharge values estimated using high water marks.

The ensemble can be developed into a powerful tool for indirect peak discharge estimates in ephemeral rivers. There are clear benefits to using this workflow in developing countries, where resources are frequently limited. Looking further, the ensemble can become a tool of flood risk management specially in semi-arid and arid regions.

Acknowledgements

A.G-O. is funded by SENESCYT Scholarship number CIBAE-037-2014. This research is part of the M.Sc. dissertation submitted to the University of Leeds, UK, by A.G-O., in 2016. This author would like to thank G. Vivero

and R. Mace, who helped with valuable comments; to M. Zamora, D. Zambrano, R. Vera, I. Bermello and J. Caicedo, who helped in fieldwork; and to the unidentified owners of the YouTube videos.

References

- Agisoft. (2016). *Agisoft PhotoScan User Manual*. Recovered from http://www.agisoft.com/pdf/photoscan-pro_1_2_en.pdf
- Arcement and Schneider. (1989). *Guide for selecting Manning's roughness coefficient for natural channels and flood plains*. (Report). Recovered from <http://pubs.usgs.gov/wsp/2339/report.pdf>.
- Autodesk. (2016). *123D Catch quick start guide*. Recovered from <http://www.123dapp.com/howto/catch>.
- Ballesteros-Cánovas, J. A., Eguibar, M., Bodoque, J. M., Díez-Herrero, A., Stoffel, M., & Gutiérrez-Pérez, I. (2011). Estimating flash flood discharge in an ungauged mountain catchment with 2D hydraulic models and dendrogeomorphic palaeostage indicators. *Hydrological Processes*, 25(6), 970-979.
- Bull, L. J., & Kirkby, M. J. (2002). *Dryland Rivers: Hydrology and geomorphology of semi-arid channels*. New York, USA: Wiley.
- Buytaert, W., Zulkafli, Z., Grainger, S., Acosta, L., Alemie, T. C., Bastiaensen, J., De-Bièvre, B., Bhusal, J., Clark, J., Dewulf, A., Foggin, M., Hannah, D. M., Hergarten, C., Isaeva, A., Karpouzoglou, T., Pandeya, B., Paudel, D., Sharma, K., Steenhuis, T., Tilahun, S., Van Hecken, G., & Zhumanova, M. (2014). Citizen science in

- hydrology and water resources: opportunities for knowledge generation, ecosystem service management, and sustainable development. *Frontiers in Earth Science*, 2. Recovered from <https://doi.org/10.3389/feart.2014.00026>
- Carrivick, J. L., Smith, M. W., Quincey, D. J., & Carver, S. J. (2013). Developments in budget remote sensing for the geosciences. *Geology Today*, 29(4), 138-143.
- Chow, V. T., Maidment, D. R., & Mays, L. W. (1988). *Applied hydrology*. New York, USA-London, UK: McGraw-Hill.
- Deltares. (2016). *Delft3d Flow User Manual*. Recovered from <https://content.oss.deltares.nl/>
- Deltares. (2014). *RGFGRID User Manual*. Recovered from <https://content.oss.deltares.nl/>
- Deltares. (2011). *Delft3d Quickin user manual*. Recovered from https://www.rsmas.miami.edu/users/prynne/Tidal_Inlet_files/Delft%20Quickin.pdf
- Dramais, G., Le-Coz, J., Camenen, B., & Hauet, A. (2011). Advantages of a mobile LSPIV method for measuring flood discharges and improving stage-discharge curves. *Journal of Hydro-Environment Research*, 5(4), 301-312.
- El Diario. (2016). *Neighbourhoods still feel fear towards Burro River*. Recovered from <http://www.eldiario.ec/noticias-manabi-ecuador/383018-temor-por-el-burro-sigue-vivo-en-barrios/>

- El Diario. (2012). *Flood affects districts of Manta (photo gallery)*. Recovered from <http://www.eldiario.ec/galeria-fotos/507-inundacion-afecta-a-barrios-de-manta.html>
- El Universo. (2012). Manta recovers after 5-hour-rain that caused flooding. Recovered from <http://www.eluniverso.com/2012/03/02/1/1447/60-familias-evacuadas-danos-materiales-tras-desbordamiento-rio-burro-manta.html>
- Gaume, E., & Borga, M. (2008) Post-flood field investigations in upland catchments after major flash floods: Proposal of a methodology and illustrations. *Journal of Flood Risk Management*, 1, 175-189.
- Gebrehiwot, K. A., Haile, A. M., De-Fraiture, C. M. S., Chukalla, A. D., & Embaye, T. A. G. (2015). Optimizing flood and sediment management of spate irrigation in Aba'ala Plains. *Water Resources Management*, 29(3), 833-847.
- Giler-Ormaza, A. M. (2018). A province with several climates: What knowledge of hydrology can be useful? A literature review. *Maskana*, 9(2). Recovered from <https://doi.org/10.18537/mskn.09.02.06>
- Girardeau-Montaut, D. et al. (n.d.). *CloudCompare User's Manual for version 2.1*. Recovered from https://www.danielgm.net/cc/doc/qCC/Documentation_CloudCompare_version_2_1_eng.pdf
- Guan, M., Carrivick, J. L., Wright, N. G., Sleight, P. A., & Staines, K. E. H. (2016). Quantifying the combined effects of multiple extreme floods

- on river channel geometry and on flood hazards. *Journal of Hydrology*, 538, 256-268.
- Herschy, R. W. (1998). *Hydrometry: Principles and practices*. New York, USA: John Wiley.
- Hosseini, S. M., & Coonrod, J. (2011). Coupling numerical and physical modelling for analysis of flow in a diversion structure with Coanda-effect screens. *Water*, 3(3), 764-786.
- Hunter, N. M., Bates, P. D., Horritt, M. S., & Wilson, M. D. (2007). Simple spatially-distributed models for predicting flood inundation: A review. *Geomorphology*, 90(3-4), 208-225.
- Javernick, L., Hicks, D. M., Measures, R., Caruso, B., & Brasington, J. (2016). Numerical modelling of braided rivers with structure-from-motion-derived terrain models. *River Research and Applications*. 32(5), 1071-1081.
- Le-Boursicaud, R., Pénard, L., Hauet, A., Thollet, F., & Le-Coz, J. (2016). Gauging extreme floods on YouTube: Application of LSPIV to home movies for the post-event determination of stream discharges. *Hydrological Processes*, 30(1), 90-105.
- Lumbroso, D., & Gaume, E. (2012). Reducing the uncertainty in indirect estimates of extreme flash flood discharges. *Journal of Hydrology*, 414, 16-30.
- Néelz, S., & Pender, G. (2013). *Benchmarking the latest generation of 2D hydraulic modelling packages*. Bristol, UK: Environment Agency.
- Photomodeler. (2016). *Photomodeller products*. Recovered from <http://www.photomodeler.com/products/default.html>

- Simmers, I., & IAH, International Association of Hydrology. (2003). *Understanding water in a dry environment: Hydrological processes in arid and semi-arid zones*. Abingdon, UK-Lisse, The Netherlands: Balkema.
- Smith, M. W., Carrivick, J. L., Hooke, J., & Kirkby, M. J. (2014). Reconstructing flash flood magnitudes using 'Structure-from-Motion': A rapid assessment tool. *Journal of Hydrology*, 519, 1914-1927.
- Williams, R. D., Brasington, J., Hicks, M., Measures, R., Rennie, C. D., & Vericat, D. (2013). Hydraulic validation of two-dimensional simulations of braided river flow with spatially continuous aDcp data. *Water Resources Research*, 49(9), 5183-5205.
- Yuill, B. T., Gaweesh, A., Allison, M. A., & Meselhe, E. A. (2016). Morphodynamic evolution of a lower Mississippi River channel bar after sand mining. *Earth Surface Processes and Landforms*, 41(4), 526-542.

Calidad de agua del río Puyo y afluentes, Pastaza, Ecuador

Water quality of Puyo River and tributaries, Pastaza, Ecuador

Ricardo Vinicio Abril-Saltos¹, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1544-4360>

Patricia Abigail Armas-Chugcho²

Washington Patricio Chamorro³

Víctor Eduardo Toscano-Salazar⁴

Darwin Javier Sucoshañay-Villalva⁵, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7724-1190>

Antonio Fabricio Ríos-Rodríguez⁶, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6162-8086>

¹Universidad Estatal Amazónica, Pastaza, Ecuador, rvabril@uea.edu.ec

²Gobierno Autónomo Descentralizado Provincial de Pastaza, Pastaza, Ecuador, ambiente_armas@hotmail.com

³Gobierno Autónomo Descentralizado Provincial de Pastaza, Pastaza, Ecuador, screesh1977@hotmail.com

⁴Gobierno Autónomo Descentralizado Provincial de Pastaza, Pastaza, Ecuador, max_yanempa@hotmail.com

⁵Universidad Estatal Amazónica, Pastaza, Ecuador,
dj.sucoshanayv@uea.edu.ec

⁶Gobierno Autónomo Descentralizado Provincial de Pastaza, Pastaza,
Ecuador, riosfabricio2014@gmail.com

Autor para correspondencia: Ricardo Vinicio Abril-Saltos,
rvabril@uea.edu.ec

Resumen

Esta investigación se desarrolló en la subcuenca del río Puyo, Provincia de Pastaza, Ecuador, en los años 2015 y 2018, y tuvo como objetivo caracterizar la calidad ambiental de agua en diferentes sectores de la subcuenca del río Puyo, incluyendo los principales afluentes. Se clasificaron las zonas en alta, urbana y baja. Se realizó un monitoreo en el cauce principal y sus afluentes en 28 puntos, registrándose valores de conductividad, pH, temperatura, saturación de oxígeno, demanda química de oxígeno, demanda bioquímica de oxígeno, y coliformes totales y fecales; se aplicaron 413 cuestionarios para identificar los principales tipos de actividades que se desarrollan en las zonas aledañas al curso principal y afluentes. Los resultados mostraron diferencias en las concentraciones de los distintos parámetros en las fechas y puntos de monitoreo, reportando mayores concentraciones de DBO₅, coliformes totales y fecales en las zonas del área urbana. El análisis de correlación mostró relaciones significativas entre las variables estudiadas, con excepción de la saturación de oxígeno. El análisis de varianza mostró diferencias significativas entre las zonas para la conductividad eléctrica, y concentración de coliformes fecales y totales. Los resultados revelan que la mayoría de aguas residuales se depositan de

forma directa en el sistema de alcantarillado y en el cauce principal del río. Se concluye que el comportamiento de las diferentes variables registradas difiere entre el cuerpo principal y afluentes, incrementando las concentraciones de coliformes totales y fecales a partir de la zona urbana en el cuerpo principal, y difiriendo el comportamiento del resto de parámetros en las tres zonas.

Palabras clave: contaminación hídrica, agua, población.

Abstract

This research was developed in the sub-basin of the Puyo River, Province of Pastaza, Ecuador, in the years 2015 and 2018 had as objective: To characterize the environmental quality of water, in different sectors of the sub-basin of the Puyo River, including the main tributaries. The zones were classified as high, urban and low. A monitoring was carried out in the main channel and its tributaries in 28 points, registering values of conductivity, pH, temperature and oxygen saturation, chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand, total and fecal coliforms, and 413 surveys were applied to identify the Main types of activities that take place in the areas surrounding the main course and tributaries. The results showed differences in the concentrations of the different parameters in the dates and monitoring points, reporting higher concentrations of BOD5, total and fecal coliforms, the areas of the urban area. The correlation analysis showed significant relationships between the variables studied except for oxygen saturation. The analysis of variance showed significant differences between the zones for electrical conductivity, concentration of fecal and total coliforms. Surveys reveal that the majority of wastewater is deposited directly into the sewer system and the main channel of the river. It is concluded that the behavior of the different registered variables differs

between the main body and tributaries, increasing the concentrations of total Coliforms, fecal from the urban area in the main body and differing the behavior of the rest of the parameters in the three zones.

Keywords: Water pollution, water, population.

Recibido: 25/03/2019

Aceptado: 25/07/2020

Introducción y objetivos

El manejo del agua históricamente se enfocó en suplir las necesidades humanas para alimentación y riego, conduciendo a un descuido en la disposición de agua fresca para especies y ecosistemas (Ritcher, Mathews, Harrison, & Wigington, 2003), donde los ríos también son fuente de recreación y esparcimiento. La urbanización presenta efectos en ecosistemas fluviales en zonas ribereñas, generando cambios en la estructura del lecho y aumento de la carga de contaminantes; esto afecta las funciones ecosistémicas del curso hídrico. Otras consecuencias son la impermeabilización de las áreas de drenaje y captaciones en las cabeceras de los ríos (Rörig *et al.*, 2007).

El cantón Pastaza, ubicado en la provincia de Pastaza, Ecuador, tiene como principal fuente hídrica el río Puyo, el cual presenta influencia de

acuerdo con las proyecciones al año 2015 en el cantón Pastaza a 33 550 habitantes de la zona urbana (Instituto Nacional de Estadísticas y Censos, 2010); en las zonas rurales, a 5 970 habitantes de la parroquia Tarqui (GADPR Tarqui, 2014); 1 027 habitantes de la parroquia Fátima (GADPR Fátima, 2015); 232 habitantes de la parroquia Pomona (GADPR Pomona, 2015); 1 813 habitantes de la parroquia Veracruz (GADPR Veracruz, 2014) y del cantón Mera; 10 310 habitantes de la parroquias Shell (GADPR Shell, 2015), y 1 159 habitantes de la parroquia Madre Tierra (GADPR Madre Tierra, 2015); se identifican en toda el área de influencia de la subcuenca del río un aproximado de 60 130 habitantes.

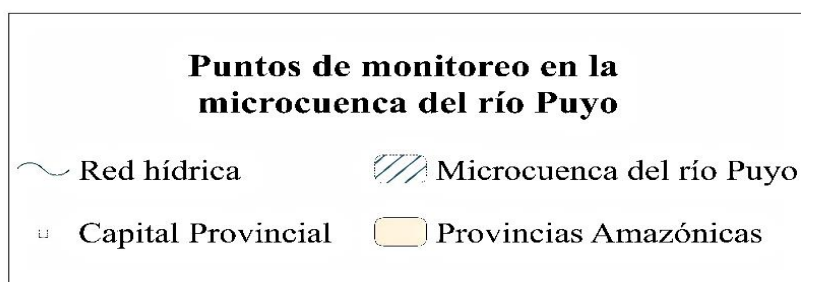
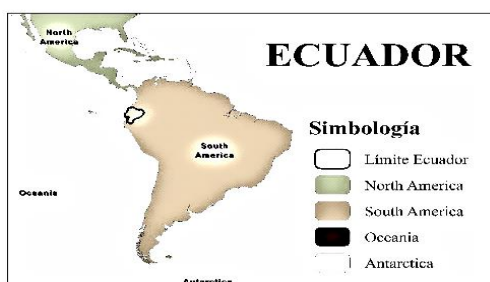
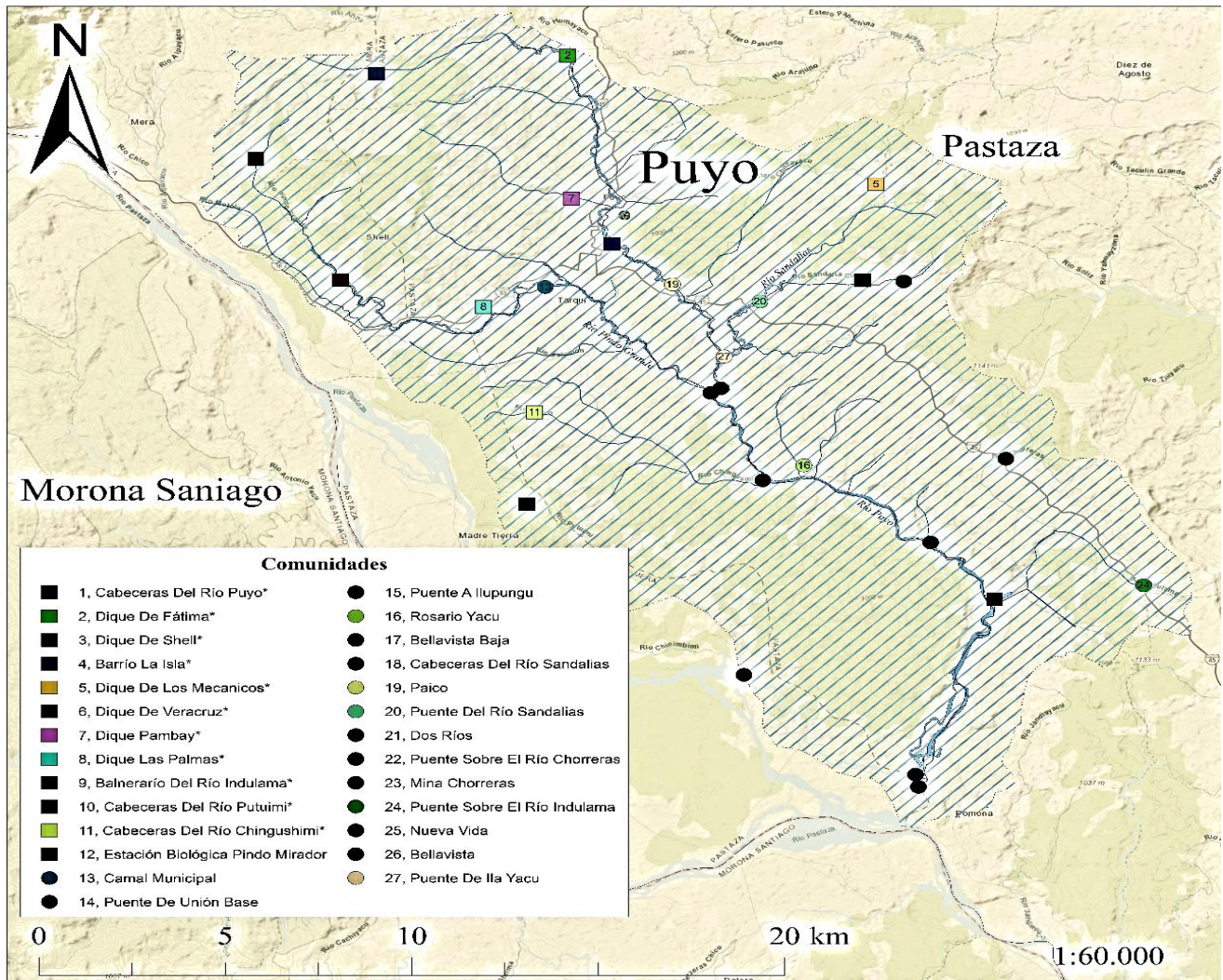
El río presenta dos ramales principales, conocidos como Puyo y Pindo, los cuales se unen en el sector Unión Base. En su cuenca media se desarrollan actividades turísticas, deportivas y de conservación de ecosistemas; atraviesa zonas rurales y urbanas, donde las aguas residuales no tienen tratamiento; esto incide en sus características físico-químicas e incrementa la importancia de conocer la calidad ambiental de las aguas de este curso hídrico, y las relaciones existentes entre las variables físico-químicas y microbiológicas con los caudales presentados.

El presente trabajo se desarrolló en Ecuador, provincia de Pastaza, cantones Mera y Pastaza, en la subcuenca del río Puyo, del cual la población del cantón Pastaza se abastece para sus requerimientos de agua, donde en su curso principal se presentan dos diques ubicados en los ramales Puyo y Pindo, y también en sus afluentes donde se localizan cuatro diques turísticos. Su cuenca presenta un área de 355 km² y una longitud total de cauce de 41.4 km. Además, en varios sectores de su curso principal y afluentes se encuentran balnearios naturales donde se realizan actividades recreativas.

Este trabajo se efectuó entre los años 2015-2018. Se enfocó principalmente en el campo temático de calidad del agua y su objetivo fue caracterizar la calidad ambiental de agua en diferentes sectores de la subcuenca del río Puyo, incluyendo los principales afluentes.

Materiales y métodos

Se realizó un monitoreo del año 2015 al año 2018 en 28 puntos: 10 ubicados en el curso principal y 18 en sus afluentes (Figura 1), cubriendo una longitud de cauce de 9.2 km en el ramal Pindo y 17 km en el ramal Puyo. Se tomaron muestras compuestas (Jadhav & Purohit, 2008), registrando valores *in situ* de conductividad, pH y saturación de oxígeno (AWWA Staff, 2010). Se recolectaron muestras para el análisis de demanda bioquímica de oxígeno (DBO5) (Standard Methods No 5210B); demanda química de oxígeno (HACH 8000) (Hach, 2014); coliformes totales (Standard Methods No 9222B) (Rice, Baird, Eaton, & Clesceri, 2012), y coliformes fecales (Standard Methods No 9222 D y 9222I). En la Tabla 1 se reportan coordenadas geográficas, altura, longitud del cauce y gasto base para épocas de precipitación normal y baja precipitación.



DATUM: WGS 84
Proyección: UTM 18S
Fuente: USIG UEA - SNI

Escala
1:80.000.000

Elaboración
Universidad Estatal Amazónica



Figura 1. Mapa de ubicación de puntos de monitoreo.

Tabla 1. Coordenadas de ubicación de los puntos de muestreo.

X	Y	Descripción	Zona	Ramal	Altura (msnm)	Parroquia	Características de cobertura del suelo	Pendiente (%)	Longitud del cauce del tramo	Longitud del cauce desde la naciente	Gasto base (m³/s)	
											Normal	Baja precipitación
Curso principal												
160336	9841315	Cabeceras del río Puyo*	Alta-rural	Puyo	1 256	Mera	BS	7.0	0	0	0.10	0.09
165474	9841913	Dique de Fátima*	Alta-rural	Puyo	996	Fátima	BS + P	5.2	8	8	0.86	0.71
166665	9835765	Barrio La Isla*	Urbana	Puyo	926	Puyo	ZU	1.1	9	17	5.00	3.72
169329	9830911	Puente de Unión Base	Baja-rural	Puyo	901	Pomona	BS + P	0.5	7	24	7.42	5.63
157105	9838531	Estación Biológica Pindo Mirador	Alta-rural	Pindo	1 134	Shell	BS + P	7.5	4.2	4.2	0.76	0.37
159382	9834582	Dique de Shell*	Urbana	Pindo	1 045	Shell	BS + P	1.8	5	9.2	2.63	1.45
164881	9834360	Camal Municipal	Urbana	Pindo	921	Puyo	ZU	2.5	8	17.2	6.03	1.63
169595	9831059	Puente A Ilupungu	Baja-rural	Puyo	901	Puyo	BS+ P + ZU	0.3	7.8	25	6.95	3.19
171825	9828556	Rosario Yacu	Baja-rural	Puyo	887	Veracruz	BS + P + C	0.2	5.2	30.2	18.32	13.77
174914	9818079	Bellavista Baja	Baja-rural	Puyo	801	Madre	BS + P	0.9	15.7	45.9	27.61	24.01
Afluentes												
X	Y	Descripción del punto			Zona	Ramal	Altura (msnm)	Parroquia	Características de cobertura del suelo		Gasto base (m³/s)	
177246	9828776	Puente sobre el río Chorreras			Baja-rural	Puyo	992	Veracruz	BS + P + C		0.61	0.37
174498	9834557	Cabeceras del río Sandalias			Alta-rural	Puyo	983	Veracruz	BS + P + C		0.04	0.03
173746	9837726	Dique de Los Mecánicos* (río Chilcayacu)			Alta-rural	Puyo	979	Veracruz	BS + P + C		0.09	0.06
173397	9834595	Dique de Veracruz* (río Sandalias)			Alta-rural	Puyo	959	Veracruz	BS + P + C		0.33	0.10
165582	9837248	Dique Pambay* (río Pambay)			Alta-urbana	Puyo	952	Puyo	BS + P + ZU		ND	ND
168291	9834451	Paico (río Chilcayacu)			Urbana	Puyo	923	Puyo	BS + P + ZU		0.70	ND
163223	9833715	Dique Las Palmas*			Urbana	Pindo	966	Puyo	BS + ZU		ND	ND
170644	9833900	Puente del río Sandalias			Urbana	Puyo	953	Puyo	BS + P + ZU		1.17	0.80
170727	9828064	Comunidad Dos Ríos (río Chingushimi)			Baja-rural	Puyo	906	Veracruz	BS + P + C		1.92	ND
175231	9826044	Mina Chorreras			Baja-rural	Puyo	860	Veracruz	BS + P + C		1.16	0.65
180945	9824657	Puente sobre el río Indulama			Baja-rural	Puyo	998	Pomona	BS + P + C		0.42	0.23
176956	9824201	Balneario del río Indulama*			Baja-rural	Puyo	998	Pomona	BS + P + C		1.74	1.23
164396	9827279	Cabeceras del río Putuimi*			Baja-rural	Puyo	937	Madre Tierra	BS + P + C		0.28	0.05
170229	9821720	Nueva Vida			Baja-rural	Puyo	833	Tarqui	BS + P + C		1.80	1.20
174838	9818474	Bellavista			Baja-rural	Puyo	799	Madre Tierra	BS + P + C		4.19	1.76
169686	9832099	Puente de Ila Yacu			Baja-rural	Puyo	921	Veracruz	BS + P		2.48	ND
164592	9830277	Cabeceras río Chingushimi*			Baja-rural	Puyo	941	Tarqui	BS + P + C		0.06	0.05

*Puntos también considerados en prueba piloto BS: bosque secundario; P: pastizal, C: cultivo; ZH: zona urbana; ND: dato no disponible.

Se agruparon los puntos de monitoreo en tres zonas, considerándose como zona alta aquella ubicada en la cuenca alta con pendientes $\geq 5\%$ y donde no existen asentamientos poblacionales urbanos; zona urbana,

aquella con asentamientos poblacionales superiores a 1 000 personas; y zona baja, aquella ubicada aguas abajo posterior a los asentamientos poblacionales. También se registró para referencia las precipitaciones diarias y mensuales durante el periodo de estudio con el uso de una estación meteorológica automática en el punto Estación Biológica Pindo Mirador, en la zona alta. Con los resultados obtenidos se aplicó una correlación de Pearson (Fernández & Díaz, 2001) con el uso del programa *SPSS* (IBM, 2013), para determinar en función de cada zona la relación existente entre los diferentes parámetros evaluados, donde también se incluyeron las variables de la precipitación presente el día de monitoreo y la precipitación del día anterior.

Se determinó el estadístico coeficiente de variación desde los puntos de monitoreo y se realizó un análisis de varianza con pruebas de comparación de Duncan para los diferentes parámetros en función de las zonas, para lo cual se utilizó el programa estadístico *INFOSTAT* (Di-Rienzo *et al.*, 2014). Previo al análisis, los valores de porcentaje de saturación de oxígeno se transformaron con la función raíz cuadrada (Herrera, 2013). Los valores de los diferentes parámetros se compararon con la normativa ecuatoriana referida en el Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria (TULSMA), Libro VI Anexo 1 (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2015), considerando los criterios de calidad de agua para uso recreativo con contacto primario, y criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, marinas y de estuarios.

Se aplicó una encuesta en las poblaciones cercanas al curso principal y sus afluentes, para identificar los tipos de actividades productivas que se realizan y la disponibilidad de servicios básicos, que fueron distribuidos en función de la densidad poblacional de estos sectores; la encuesta se aplicó

a un total de 341 pobladores (25 en la zona alta, 212 en la urbana y 104 en la baja) y a 72 en los afluentes (cinco en la zona alta y 67 en la baja), dando un total de 413 cuestionarios, cuyo número supera el valor calculado para el tamaño de muestra de poblaciones finitas (Ecuación (1)), que es de 165, con un nivel de confianza del 99 % (Morales, 2011), considerando una población de 60 130 habitantes.

Tamaño de muestra:

$$n = \frac{NZ^2 pq}{(N-1)e^2 + Z^2 pq} \quad (1)$$

Donde n es el tamaño de la muestra; N , tamaño del universo (total población); Z , nivel de confianza de la estimación, considerando el 99 % de confianza (2.576); p , probabilidad de aceptación (0.5); q , probabilidad de rechazo (0.5), y e que es el margen de error (10 %).

Resultados

La Figura 2 permite observar las características de precipitación recolectadas en la estación meteorológica automática ubicada en la estación Pindo Mirador, en la zona de estudio en el periodo de muestreo, con precipitaciones anuales con una media de 5 005 mm y un promedio mensual

de 417 mm, donde sus meses menos lluviosos presentan precipitaciones superiores a los 190 mm; se tienen como épocas de mayor precipitación los meses de abril de 2015 y enero de 2017; y de menor precipitación septiembre de 2015, enero de 2016 y febrero de 2018. Las características de precipitación reportadas para los días de muestreo y día anterior fueron en 2015 en los muestreos de febrero: 9 y 11.8 mm; marzo: 0 y 2.2 mm; abril: 17.6 y 4.4 mm; junio: 0.2 y 4.4 mm. En 2016, en noviembre: 16.4 y 18 mm; diciembre: 5.6 y 0 mm. En 2017, en septiembre: 3.7 y 8.2 mm; noviembre: 12.2 y 9.8 mm. En 2018, en septiembre: 7.3 y 14.2 mm, y 9.9 y 9.3 mm, y en octubre: 4.7 y 8.4 mm.

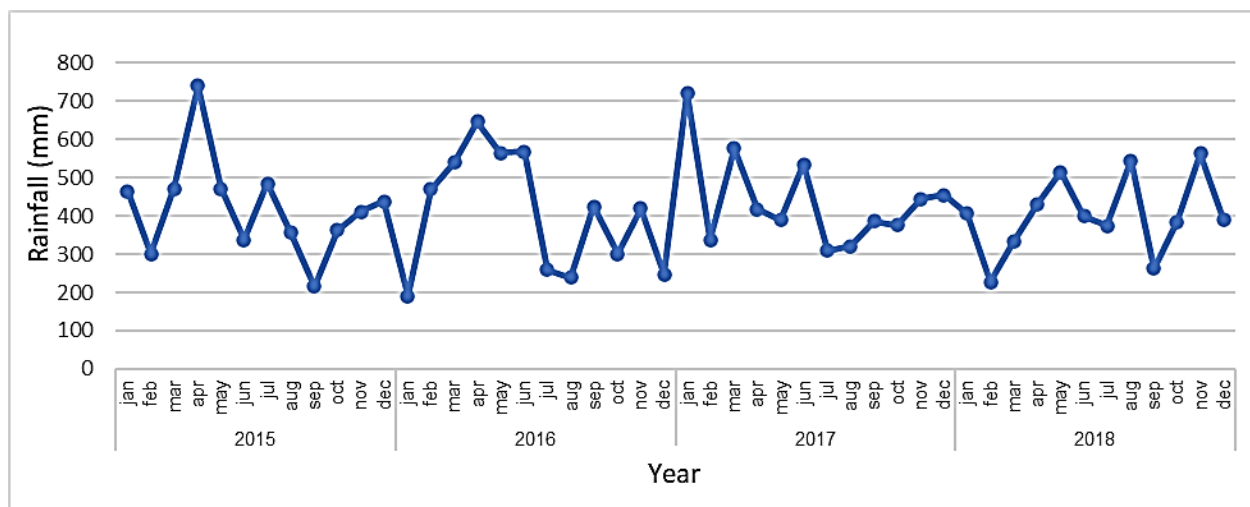


Figura 2. Precipitaciones mensuales registradas en la estación biológica Pindo Mirador, localizada en el área de estudio. Fuente: datos colectados de la estación meteorológica automática.

La conductividad eléctrica a nivel general en todas las fechas (Figura 3) presenta mayores reportes en el curso principal, en la zona alta, en los diques Fátima, Pambay y las Palmas, donde su media sobrepasa los 100

$\mu\text{S}/\text{cm}^2$, posteriormente disminuye en las zonas bajas de la cuenca; esto puede deberse a la presencia de mayores caudales, que generan mayor dilución. En los afluentes se reporta mayor conductividad eléctrica en la zona alta en el dique Pambay, así como en la zona urbana, en el dique Las Palmas; los valores son menores en los otros puntos de monitoreo. El punto dique de Shell es el que reporta mayor coeficiente de variación (Tabla 2).

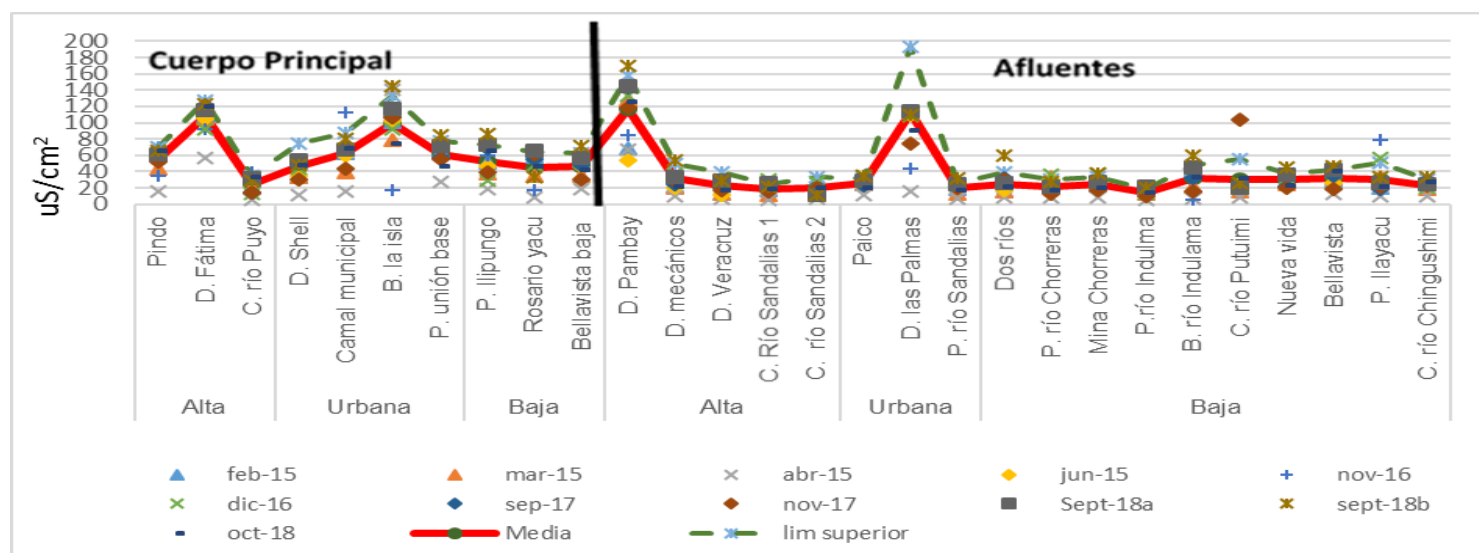


Figura 3. Valores registrados de conductividad.

Tabla 2. Coeficiente de variación (CV) de las variables registradas.

Punto	Sat. de oxígeno	Colif. totales	Colif. fecales	Conduc-tividad	pH	DQO	DBO5
E. B. Pindo Mirador	17.8	162.1	148.6	29.6	4.8	57.3	96.5
Dique de Fátima	17.8	162.0	235.3	18.4	5.3	66.4	83.0

Cabecera del río Puyo	25.7	241.7	225.9	45.8	11.2	57.7	103.2
Dique de Shell	24.6	100.6	123.7	31.3	6.2	72.9	101.2
Camal municipal	24.9	129.0	88.1	39.8	7.6	60.5	72.1
Barrio La Isla	18.0	106.3	141.6	35.3	3.7	62.7	92.2
Puente Unión Base	10.3	136.7	250.9	25.2	7.4	46.8	92.0
Puente Ilipungo	20.1	186.6	111.6	39.0	7.2	62.5	103.0
Rosario Yacu	13.2	149.4	148.0	42.4	7.7	58.5	79.2
Bellavista baja	20.8	159.7	200.0	32.0	8.6	87.1	79.7
Dique Pambay	22.6	178.8	94.5	33.5	3.4	119.1	132.4
Dique Los Mecánicos	22.7	113.6	198.6	43.5	10.0	56.5	93.0
Dique Veracruz	24.9	201.7	112.6	41.6	8.8	71.8	120.7
C. río Sandalias 1	27.3	274.0	188.1	36.1	7.6	45.0	127.4
C. río Sandalias 2	27.2	115.9	150.8	37.0	9.1	64.3	118.3
Paico	23.2	232.5	228.5	27.0	7.0	76.1	102.4
Dique Las Palmas	25.5	214.1	130.5	36.6	3.5	79.1	101.3
Puente del río Sandalias	8.8	211.1	124.3	32.2	8.7	94.4	153.1
Dos ríos	22.9	189.0	184.9	56.2	8.8	73.0	92.0

Puente del río Chorreras	21.6	240.8	132.7	40.6	11.1	38.5	103.1
Mina Chorreras	14.4	259.6	159.4	34.9	9.2	46.9	119.5
Puente del río Indulama	17.8	203.7	208.3	32.8	10.9	67.2	115.5
Balneario río Indulama	24.2	287.3	156.3	54.7	8.5	69.1	85.4
C. río Putuimi	26.7	256.0	217.3	90.1	10.4	45.2	87.2
Nueva vida	18.2	158.8	152.3	26.2	8.7	54.3	81.5
Bellavista	27.4	200.5	185.9	31.7	7.5	84.0	117.7
Puente del río Ilayacu	17.8	166.5	149.5	65.2	7.2	48.1	93.6
C. río Chingushimi	19.8	143.3	172.7	26.6	9.2	37.8	75.7
Media	20.92	185.04	165.03	38.76	7.83	64.38	100.77

El potencial hidrógeno (Figura 4a) presentó valores entre 6 y 9 en los puntos de monitoreo en el curso principal; se compararon los valores con los criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces que establece valores entre 6.5 y 9, y para criterios de calidad admisibles para uso recreativo con contacto primario con valores entre 6.5 y 8.3 (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2015). La mayoría de puntos presentan valores debajo del límite permisible en junio de 2015; en abril de 2015 ocurre lo mismo en los puntos Bellavista Bajo, Cabecera del río Sandalias 2, puente sobre el río Chorreras, puente sobre el río Indulama, balneario del río Indulama, puente Ilayacu y cabeceras del

río Chingushimi; en noviembre de 2017 se registró el valor más bajo de todos en las cabeceras del río Sandalias 2.

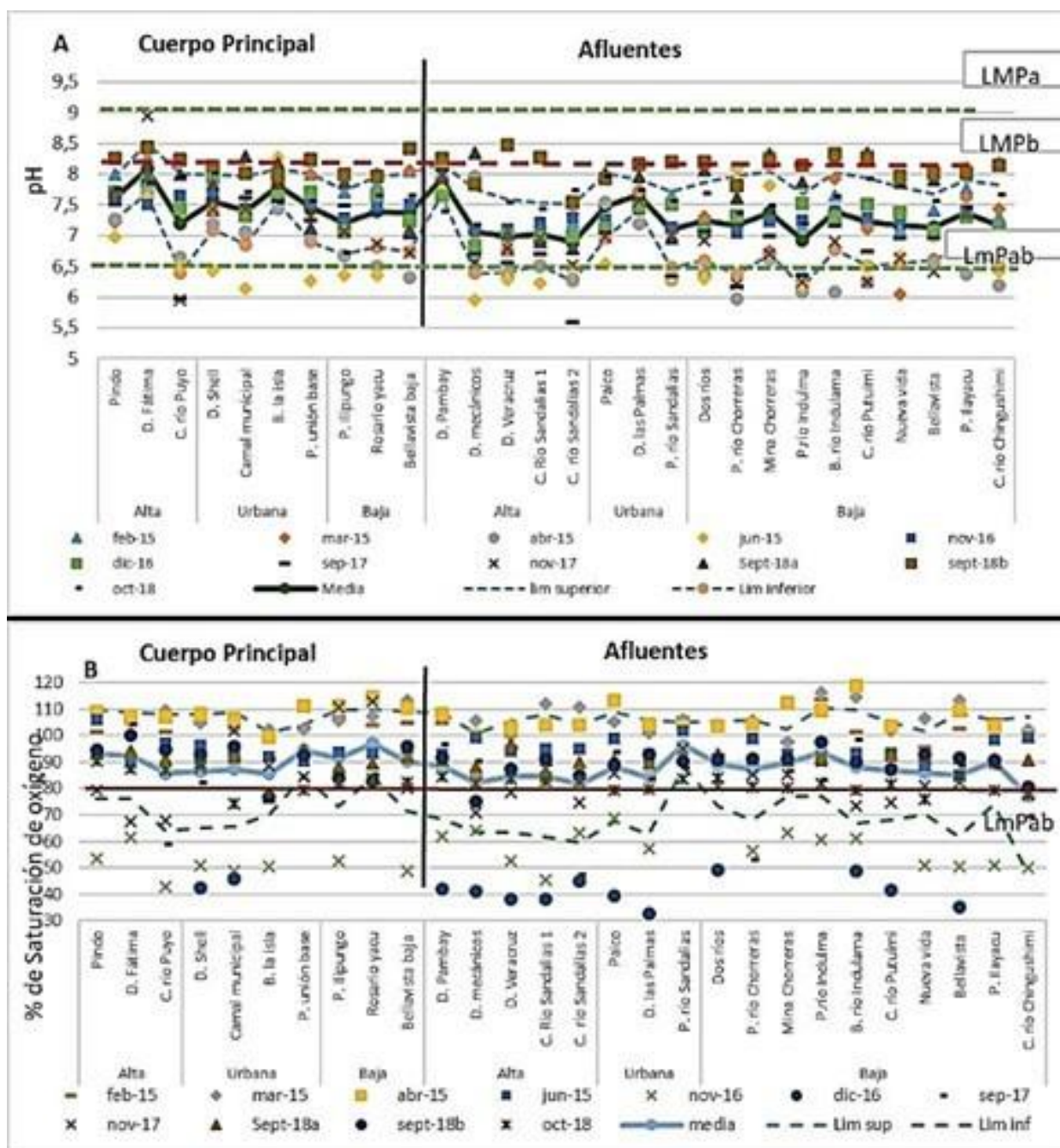


Figura 4. Valores registrados de: a) potencial hidrógeno; b) saturación de oxígeno.

El límite máximo permisible sobre criterios de calidad de agua para preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces no fue sobrepasado en los puntos y fechas de muestreo; pero en el criterio de uso recreativo con contacto primario, en el cuerpo principal el balneario Dique de Fátima sobrepasa el límite en noviembre de 2017 y septiembre de 2018(b); en los afluentes, los balnearios Dique de Veracruz y balneario del río Indulama superan el límite permisible en septiembre de 2018(b). La media general muestra los valores más altos en los diques de Fátima y Pambay, los cuales se encuentran cercanos al límite.

Los niveles de saturación de oxígeno (Figura 4b) estuvieron en todos los puntos sobre el límite mínimo permisible, que para ambos criterios señalados debe sobrepasar el 80 % de saturación, con excepción de las fechas de junio de 2015 en los diques Shell, Los Mecánicos, Veracruz; Las Palmas, en los puntos Camal Municipal, Cabeceras del río Sandalias 1 y 2, Dos Ríos, balneario del río Indulama, cabeceras del río Putuimi y Bellavista; también algunos puntos en noviembre de 2016 y octubre de 2018. Los puntos donde reiteradamente se reportan valores por debajo del límite mínimo son en el cuerpo principal de las cabeceras del río Puyo, el Camal Municipal, barrio La Isla, y en los afluentes de los diques Los Mecánicos y Veracruz, y en las cabeceras del río Sandalias 2. Los promedios del curso principal registran valores superiores al 80 %, disminuyendo en la zona urbana e incrementándose en la zona baja, lo cual, al ser el mismo curso hídrico, representan una reoxigenación en las zonas bajas. En los afluentes, las menores concentraciones se tuvieron en el dique Mecánicos, y en las cabeceras del río Sandalias 2.

La demanda química de oxígeno (Figura 5a) reportó valores más altos en los meses de febrero y abril del 2015, principalmente en los sectores de

Bellavista Baja, dique de Fátima y barrio La Isla en el curso principal, y en los puntos dique de Veracruz, cabeceras del río Sandalias 2, puente sobre río Indulama, balneario sobre el río Indulama y Bellavista en los afluentes; y en septiembre de 2018, en el dique Pambay. Los promedios por punto muestran mayores valores en el barrio La Isla y Bellavista; baja en el curso principal y en las cabeceras del río Sandalias 2, Bellavista y cabeceras del río Chingushimi en los afluentes. Este parámetro no está contemplado en la normativa legal ecuatoriana, por lo cual no se compara con límites permisibles.

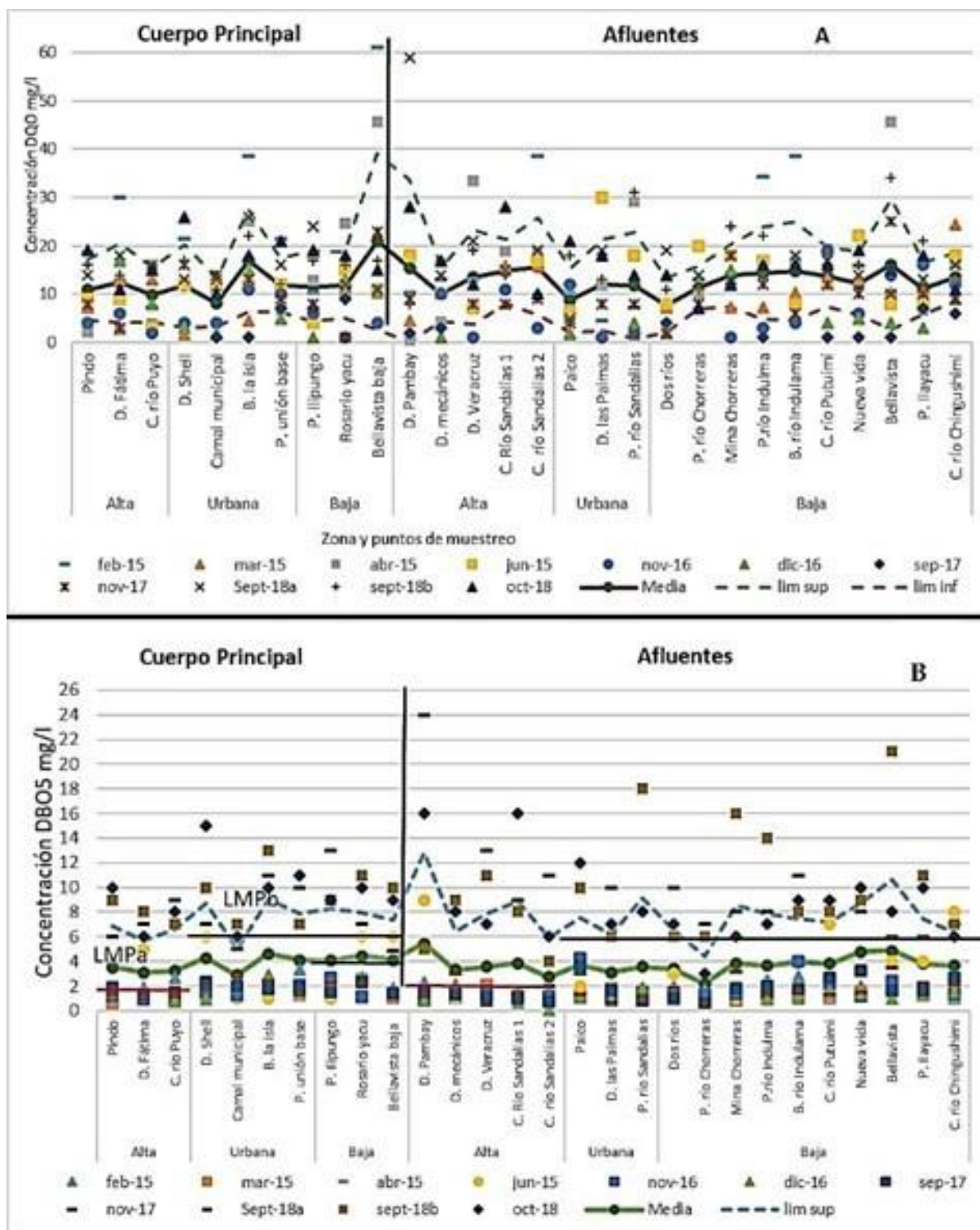


Figura 5. Valores registrados de concentraciones de: a) demanda química de oxígeno; b) demanda bioquímica de oxígeno.

En la demanda bioquímica de oxígeno (figura 5b) se consideró el límite máximo permisible para criterios de calidad admisible de la DBO_5 para la protección de la vida acuática no impactada, que corresponde a zonas de la cuenca alta, donde el límite es 2 mg/l, y con impacto moderado correspondiente a zonas urbana y baja, donde el límite máximo es 6 mg/l. Los muestreos indicaron valores superiores a los establecido en la norma en el curso principal en 2015 en la zona alta en febrero en las cabeceras del río Puyo; en el mes de abril, en el punto Pindo; mientras en el mes de junio, en la zona alta, en el punto dique de Fátima y en los afluentes en el mes de junio, en la zona alta en el dique del río Pambay; y en la zona baja, en las cabeceras del río Putuimi, Nueva Vida y cabeceras del río Chingushimi. En los muestreos de noviembre de 2017, septiembre de 2018 (a y b), y octubre de 2018, la mayoría de puntos sobrepasa el límite máximo permisible. Los valores promedio en el curso principal y afluentes se encuentran dentro de lo establecido en los límites permisibles de la normativa ecuatoriana en las zonas urbana y baja, donde se considera una condición de impacto moderado para la vida acuática; pero no así en la zona alta, donde se considera vida acuática no impactada. A su vez, se reportan mayores concentraciones en el curso principal en los sectores Rosario Yacu, dique de Shell y barrio La Isla, y en los afluentes en el dique Pambay.

En los valores de coliformes totales (Figura 6a), el criterio de calidad de agua para uso recreativo con contacto primario establece un límite máximo permisible de 2 000 en su número más probable/100 ml. En lo general, todos los puntos sobrepasan el límite máximo permisible, excepto las fechas abril de 2015; septiembre de 2018 (a y b); y octubre de 2018, donde la mayoría de puntos presenta valores debajo del límite permisible. La media general muestra que sólo el punto dique de Los Mecánicos alcanza

el límite máximo permisible. En el cuerpo principal se identifica que la zona alta presenta menores concentraciones, y éstas se incrementan a partir del paso del curso hídrico por la zona urbana; en los afluentes, al ser cada uno un curso independiente, no se muestra esta tendencia. En la medida de coliformes fecales (Figura 6b), el criterio de calidad de agua para uso recreativo con contacto primario establece un límite máximo de 200 NMP/100 ml. El curso principal presenta valores dentro de los límites; lo mismo ocurre en la zona alta, los puntos Pindo y dique de Fátima en los meses de marzo y junio de 2015, diciembre de 2016 septiembre y noviembre de 2017; así como en la zona urbana, en el punto dique de Shell, en los meses de marzo y abril.

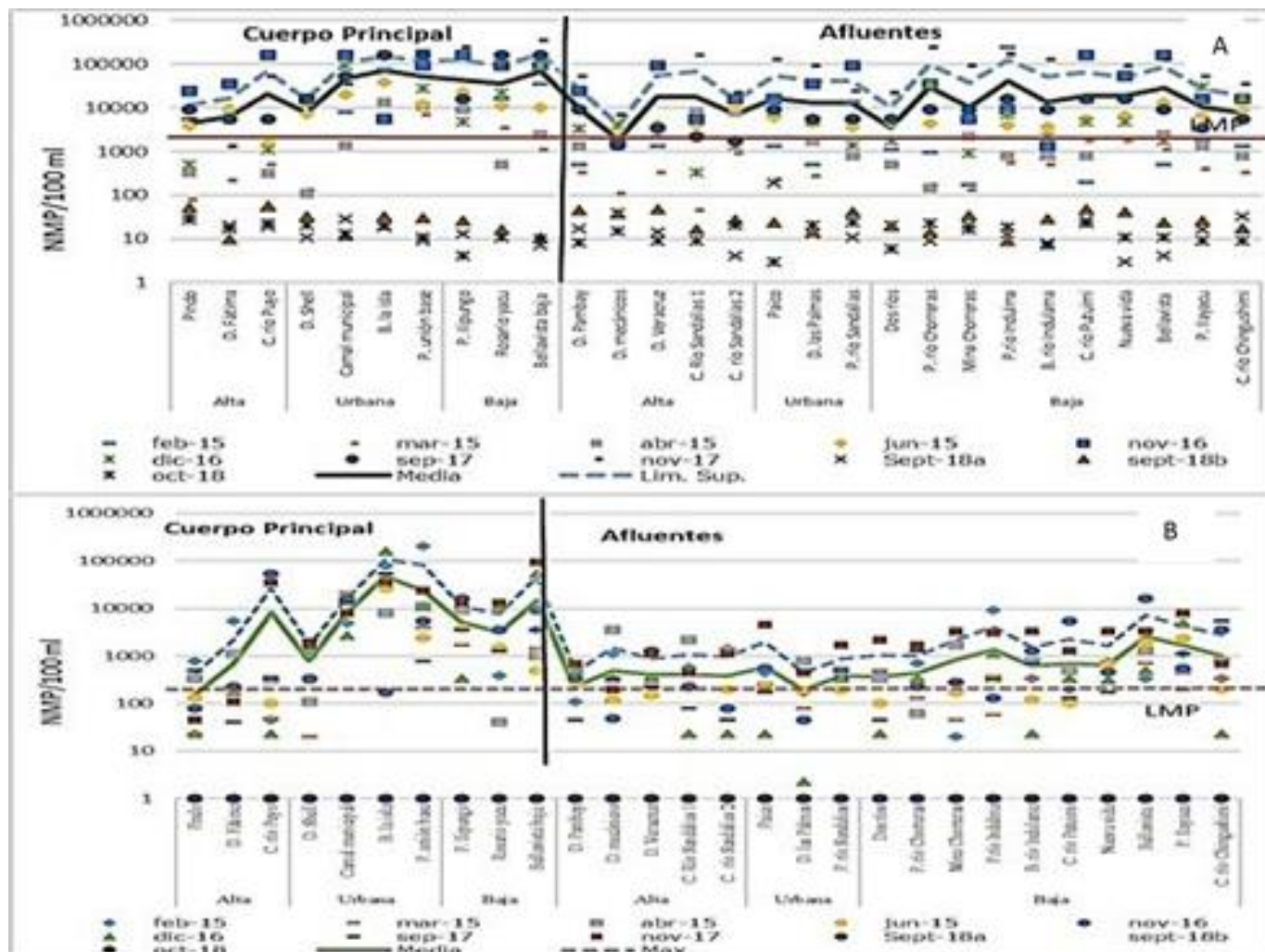


Figura 6. Concentración de: a) coliformes totales; b) coliformes fecales.

A partir de este punto se incrementa de forma logarítmica la concentración de coliformes fecales en la zona urbana y posteriormente disminuye en la zona baja, donde se mantiene sobre el límite máximo permisible. Los afluentes, en los meses de marzo y junio de 2015, y diciembre de 2016, presentan valores debajo del límite máximo permisible. Los valores medios muestran a nivel general valores dentro del límite permisible en el cuerpo principal en el punto Pindo y en los afluentes en el dique "Las Palmas". El resto de puntos sobrepasa los límites permisibles,

teniéndose las mayores concentraciones en el barrio La Isla, el puente de Unión Base y Bellavista baja. Los muestreos realizados en 2018 septiembre (a y b), y octubre reportaron valores de 1 NMP.

En la Tabla 2 se muestran los coeficientes de variación para cada parámetro en cada punto, donde se puede apreciar a nivel general que las variables con mayores coeficientes de variación son coliformes totales y fecales, y demanda bioquímica de oxígeno; a su vez, para cada parámetro tenemos los puntos con mayor coeficiente de variación en cuanto a saturación de oxígeno y coliformes totales en cabeceras del río Sandalias 1; coliformes fecales, en el puente de Unión Base; conductividad, en las cabeceras del río Putuimi; potencial hidrógeno, en las cabeceras del río Puyo; demanda química de oxígeno, en el dique del río Pambay; y demanda biológica de oxígeno, en el Puente del río Sandalias.

El análisis de varianza entre zonas (Tabla 3) reportó diferencias al 0.05 entre zonas para los parámetros conductividad eléctrica, y coliformes totales en el curso principal; mientras que en los afluentes se reportó para conductividad eléctrica y coliformes fecales. La prueba de comparación de medias de Duncan (Tabla 3) mostró que en la zona baja la conductividad eléctrica en el curso principal presenta diferencias con la zona alta y urbana, reportando los valores más bajos de las tres zonas, lo cual puede deberse a efectos de dilución por aumento de los volúmenes de agua en este sector. Este comportamiento también se observa en los afluentes. En el curso principal, la medida de coliformes totales en la zona baja presenta diferencias con respecto a las otras zonas. En los afluentes, la concentración de coliformes fecales reporta mayores valores en la zona baja. En ambos casos puede deberse a efectos de acumulación de materiales depositados en las aguas residuales colectadas en las zonas alta y urbana.

Tabla 3. Análisis de varianza y prueba de comparación de medias de los parámetros evaluados entre zonas para el curso principal y afluentes.

Parámetro			Valor de P	
			Curso principal	Afluentes
Conductividad			0.0385	0.001
Saturación de oxígeno			0.5834	0.4739
pH			0.0742	0.2309
Demanda química de oxígeno			0.3074	0.343
Demanda bioquímica de oxígeno			0.5939	0.8955
Coliformes totales			0.0219	0.4971
Coliformes fecales			0.0921	0.0316
Prueba de comparación de Duncan				
Afluentes				
Parámetro	Coliformes fecales		Conductividad	
Zona	Media NMP/100 ml	E. Experimental	Media uS/cm²	E. Experimental
Alta	386.24 a	225.95	38.67b	3.9
Urbana	390.2 a	291.7	45.57b	5.03
Baja	1 026 b	161.25	26.15 a	2.78
Curso principal				
Parámetro	Conductividad		Coliformes totales	
Zona	Media uS/cm²	E. experimental	Media NMP/100 ml	E. experimental
Alta	60.85ab	5.23	10 313.12 a	10 800.55
Urbana	65.62 b	4.53	44 649.55 b	9 353.55
Baja	47.97ab	5.23	48 833.3 b	10 800.55

a, b: valores con diferencias significativas para $p \leq 0.05$.

El análisis de correlación (Tabla 4) muestra relaciones positivas significativas al 0.01 entre la saturación de oxígeno con la demanda química y biológica de oxígeno en la zona baja, y en todas las zonas, entre coliformes totales y fecales conductividad y pH; demanda biológica de oxígeno con pH y demanda química de oxígeno en todas las zonas. Se muestran correlaciones negativas significativas al 0.05 en la zona urbana entre DBO con saturación de oxígeno, coliformes totales, y en la zona baja entre coliformes totales con pH y demanda biológica de oxígeno. También se identifican relaciones significativas positivas al 0.05 entre conductividad con demanda química de oxígeno en la zona urbana y con demanda biológica de oxígeno en la zona alta. Muestran correlaciones significativas en las tres zonas al 0.01 la concentración de coliformes totales con coliformes fecales; entre pH y conductividad en la zona alta, y al 0.05 en las zonas urbana y baja. Muestra correlaciones significativas 0.05 entre la DQO y pH en la zona urbana; entre DBO y DQO al 0.05 en la zona alta, y al 0.01 en la zona urbana. También en referencia a la precipitación del día de muestreo con la precipitación del día anterior, muestra correlaciones significativas al 0.01.

Tabla 4. Correlación entre parámetros.

Zona	Parámetro	Colif. totales	Colif. fecales	Conductividad	pH	DQO	DBO	Sat. O ₂	Precip. D. muestreo	Precip. D. anterior
Alta	Colif. totales	1	.932**	-.135	-.153	-.253	-.256	-.149	.373*	.442**
	Colif. fecales		1	-.194	-.234	-.103	-.208	-.106	.314	.329
	Conductividad			1	.673**	.321	.156	.078	-.167	.119

	pH				1	.323	.324	.034	.036	.160
	DQO					1	.401*	.051	-.326	.082
	DBO						1	.267	-.139	.204
	Sat. O2							1	-.002	.300
Urbana	Colif. totales	1	.659**	.267	.021	-.201	-.366*	-.201	-.088	-.046
	Colif. fecales		1	.202	.116	.223	-.177	-.209	-.023	-.077
	Conduc-tividad			1	.349*	.310*	.225	-.110	-.077	.067
	pH				1	.194	.343*	-.091	.069	.219
	DQO					1	.536**	.148	.110	.280
	DBO						1	.129	-.163	.223
	Sat.O2							1	-.110	.030
Baja	Colif. totales	1	.721**	-.101	-.235	-.119	-.268	-.090	.264	.247
	Colif. fecales		1	-.128	-.210	.009	-.152	-.230	.179	-.044
	Conductividad			1	.422*	-.066	.397*	.126	-.271	.347*
	pH				1	.032	.336	-.047	-.104	.299
	DQO					1	.167	.308	.149	-.047
	DBO						1	.185	-.099	.217
	Sat.O2							1	-.056	.137
Precip. D. muestreo									1	.484**
Precip. D. anterior										1

* La correlación es significativa en el nivel 0.05 (dos colas).

**La correlación es significativa en el nivel 0.01 (dos colas).

En cuanto a la precipitación del día de muestreo y del día anterior, en la zona alta muestra correlaciones significativas con coliformes totales al 0.05 el día del muestreo y 0.01 el día anterior, y al 0.05 con la conductividad y la precipitación en el día anterior en la zona baja; para este caso, las tres

zonas reportan el mismo valor, ya que se trabajó solo con una estación meteorológica.

El resultado de las encuestas mostró que en la actividad agrícola en el curso principal (Tabla 5) predominan los cultivos de yuca, papa china y caña de azúcar; en la zona baja más, el 40 % de los encuestados reporta este cultivo; la producción pecuaria en porcentajes inferiores muestra como principales al ganado vacuno (22%), porcino y producción de aves (18%), y existe predominancia de aserraderos y lubricadores, en especial en la zona urbana. En los afluentes, de la actividad agrícola destaca en la zona baja el cultivo de papa china, seguido de yuca y caña de azúcar; estos dos últimos destacan en la zona alta. En la producción pecuaria, en las zonas alta y baja destaca la producción de ganado vacuno, ganado porcino y pollos, siendo este último también importante en las zonas bajas, donde se reporta baja cantidad de pequeña industria como aserraderos y paneleras. Si bien este estudio no contemplo las áreas dedicadas a estas producciones, podemos citar a Abril, Ruiz, Alonso, Torres y Cabrera (2016), quienes mencionan en un estudio realizado en la provincia de Pastaza, que en su mayoría abarca las parroquias ubicadas en el área de estudio, la producción de caña de azúcar reporta 1 403.8 ha, 141.3 ha de yuca y plátano, 284.8 ha de pastos para manejo de ganado vacuno; 17 fincas reportan tener entre 11 a 50 animales, y en mismo número de fincas de 2 a 10 cabezas de ganado vacuno; en ganado porcino, nueve fincas indican tener hasta 10 animales, y tres fincas reportan tener de 10 a 100 animales. En la producción de pollos existen producciones caseras de hasta 100 pollos, con un total de 12 fincas; de 101 a 500 pollos en una finca, y producciones de más de 2 000 pollos en dos fincas.

Tabla 5. Actividades que se desarrollan en la zona y servicios sanitarios.

		Alta (%)	Urbana (%)	Baja (%)	Alta (%)	Baja (%)
Agrícola (cultivo)	Caña	4	8	40	20	39
	Papa china	8	9	53	0	51
	Yuca	12	10	58	20	39
	Plátano	8	3	34	0	27
	Cacao		3	26		
	Cítricos		2	11	0	3
	Otros	8		16		
Pecuaria	Ganado vacuno	8	2	23	0	3
	Ganado porcino	8	2	18	0	4
	Pollos	4	1	18	20	7
	Peces			4	20	3
	Equinos		1	12	0	1
Industrial	Aserraderos		1		0	1
	Paneleras			2	0	1
	Lubricadoras		2	1		1
	Otras		2	0		1
Dispone de alcantarillado		8	25	6	20	18
Tipo de servicio	Servicio higiénico	28	42	9	80	18
	Letrina	8	19	48		33
	Pozo séptico	36	20	26	20	28
	Otro no especificado	20	10	13		12
Disposición final aguas servidas	Alcantarillado	16	39	16	80	16
	Río	44	28	42		46
	Estero	12	13	22	20	13
	Otro	28	23	26		3

En el curso principal en la zona urbana, el alcantarillado llega a un 30 % de cobertura en la población; en el resto de las zonas es inferior a un 20 %. La mayoría de zonas poseen servicio de recolección de residuos, pero sólo en la zona urbana predomina la recolección diaria. En el curso principal, en las zonas alta y urbana predomina el uso de servicio higiénico y pozo séptico; mientras en la zona baja se da mayor uso a la letrina; sólo en la zona urbana, el 40 % de la población dispone las aguas residuales en el sistema de alcantarillado público; en las zonas alta y baja en su mayoría son dispuestas en el río o en esteros. En los afluentes, en la zona alta existe mayor uso de servicio higiénico y las aguas residuales se depositan en su mayoría al alcantarillado público; en las zonas bajas se usa mayoritariamente letrinas y pozos sépticos, y las aguas son depositadas en el río y esteros. Los resultados de los servicios básicos con los que cuentan las viviendas al ser relacionados con las concentraciones de coliformes fecales indican que en las zonas alta y baja que presentan características rurales, la deposición de materia fecal presentaría mayor cantidad de descargas con poco volumen, generando una dispersión del contaminante; mientras en la zona urbana, al ser depositado en el alcantarillado, concentra la materia fecal en el sector, recibiendo también aportes de descargas dispuestas directamente al río. Esto ratifica que la influencia del tipo de zona incide en la concentración de coliformes fecales, siendo más evidente en la zona urbana, donde se identificaron diferencias estadísticas evidenciadas en el análisis de varianza.

Discusión

El estudio muestra una interacción entre el tipo de zona, donde existe una influencia de la población sobre la concentración de los diferentes parámetros; donde en la zona alta, al tener una cobertura principalmente de bosque secundario y menor cantidad de población, muestra en sus parámetros valores más ajustados a los criterios establecidos en la normativa ecuatoriana. La zona, al presentar una topografía ondulada, muestra mayor cantidad de pendientes, presenta cambios en el relieve en a partir de los 8 km desde la naciente en ambos ramales, donde de acuerdo con los criterios de Martínez (2006) presentan una pendiente alta ($> 7\%$) y media (de 2 a 7 %), lo cual influye en tener una mayor velocidad en el flujo y más presencia de saltos de agua, generando mayor oxigenación; sin embargo, el tipo de origen de cada uno de los ramales también muestra una respuesta diferente, pues el ramal Pindo nace de la acumulación de aguas de un pantano y el punto de monitoreo se encuentra a 4 km de la naciente; mientras que el punto cabeceras del río Puyo se encuentra en la misma naciente que proviene de fuentes subterráneas. Así, en el primer caso tiene un mayor recorrido e influye en tener una mayor saturación de oxígeno; sin embargo, en el ramal Puyo, a 8 km de la naciente, el punto dique de Fátima muestra valores promedios similares a los de la estación Pindo Mirador, lo cual, al considerar que aguas arriba de estos puntos no existen asentamientos poblacionales, muestra que distancia y pendiente generan estos niveles de saturación con medias del 90 %. Esto también se refleja en menores concentraciones de DQO, DBO5 y coliformes totales, pero no así en las concentraciones de coliformes fecales.

Al analizar en el cuerpo principal las concentraciones de coliformes totales y fecales en ambos ramales muestran un efecto de acumulación a partir de que la corriente atraviesa la zona urbana; al considerar los últimos

puntos en esta zona antes de la zona baja-rural, los caudales alcanzan los 7.42 m³/s en el ramal Puyo y 6.03 en el ramal Pindo; esto nos plantea que tales volúmenes de agua se ven superados en su capacidad de dilución de las dos variables.

Romero, Chaile y Amoroso (2010), en estudios en ríos de montaña, presentan un incremento en el valor de potencial hidrógeno en las zonas de cuenca baja con respecto a las de cuenca alta, donde no se identifica la presencia de grandes poblaciones, lo cual no es observado en este estudio, e indica que la presencia de población influye en el comportamiento de la calidad de agua.

Pérez y Rodríguez (2008) señalan que cambios en el pH pueden indicar el ingreso de fertilizantes, de procesos de eutrofización; Marques, Albertoni y Palma-Da-Silva (2012) indican valores altos antes de la presencia de represa; en comparación con los resultados del presente estudio, en la zona alta en el curso principal reportan valores más elevados el dique de Fátima, y en los afluentes en el dique Pambay y en la zona urbana en el dique Las Palmas, los cuales tienen características de no presentar poblaciones en su curso superior.

Los valores de oxígeno disuelto son superiores al planteado por Pérez y Rodríguez (2008), quienes indican que en aguas tropicales, niveles inferiores al 55 % afectan la vida acuática. Esto puede deberse a ser un río proveniente de montaña, donde la presencia de mayor cantidad de rápidos faculta el intercambio de oxígeno con el medio, aumentando su concentración.

En la demanda biológica de oxígeno, Abril, Rodríguez, Landázuri y Santi (2014), en estudios realizados entre marzo y mayo del 2012 en el dique de Shell, muestran valores entre 2 y 16 mg/l en este punto, con una

media de 9.3 mg/l ml, y muestra que, en las condiciones del año 2015, la presencia de sistemas de tratamiento influye en mitigar las concentraciones de dicho parámetro en este punto; en ese periodo, los valores se reportan dentro de los límites permisibles.

Abril *et al.* (2014), en estudios realizados entre marzo y mayo del 2012 en el dique de Shell, indican valores de coliformes totales entre 800 y 1 000 000 de ufc/100 ml, con una media de 257 000 ufc/100 ml, y muestran que, en condiciones del periodo evaluado, la presencia de sistemas de tratamiento influye en disminuir las altas concentraciones de este parámetro en tal punto. A partir de este punto, en lo general, el curso principal excede los límites permisibles en las zonas urbana y baja, pero en los muestreos que tuvieron mayor precipitación (marzo y abril 2015) muestra una tendencia a disminuir en las zonas bajas. Los mismos autores señalan que coliformes fecales muestran valores entre 110 y 900 000 de ufc/100 ml, con una media de 228 078 ufc/100 ml, e indican que, en las condiciones del año 2015, la presencia de sistemas de tratamiento influye de manera significativa en reducir las altas concentraciones de dicho parámetro en tal punto. Esto también muestra que los sistemas de tratamiento eliminan una importante carga de coliformes fecales, y su remoción es mayor en proporción a la obtenida en coliformes totales.

Marques *et al.* (2012) indican muestreos en zonas previas y posteriores al represamiento de agua en el río Antas en Brasil, donde la concentración de las demandas biológica y química de oxígeno disminuyen en zonas posteriores al represamiento, mientras que las concentraciones de coliformes totales y fecales se incrementan; esto se puede observar entre los puntos cercanos dique de Shell y Camal Municipal.

Torres, González Rustrián y Houbron (2013), en monitoreos realizados en el río Seco, México, con una extensión del curso de 70 km y

una área de cuenca de 438 km², con precipitaciones en toda la época lluviosa de 1 426 mm y en épocas secas de 171 mm, que presenta características en su parte alta de pendientes del 15 % hasta el primer punto de muestreo y del 3 % en el resto de la cuenca, muestran las menores concentraciones de demanda química de oxígeno en el primer punto de monitoreo en la parte más alta de la cuenca; lo mismo se puede observar en el presente estudio, donde el área de cuenca es de 350 km² y la extensión del curso de 40 km, a pesar de presentar mayores precipitaciones.

En la zona baja, el uso de letrinas y la presencia de ganado vacuno, porcino y planteles avícolas son factores que aportan cargas de materia fecal al río. Es necesario mencionar que la presencia de estas bacterias no necesariamente representa la existencia de contaminación fecal humana, pues éstos también se encuentran en el suelo y la vegetación (Romero *et al.*, 2010).

Se observa que las concentraciones de DBO₅ (Whipple, Hunter, & Yu, 1974) y coliformes fecales (Johnston, Detenbeck, & Gerald, 1990) son mayores en las zonas urbanas, donde existe mayor población, lo cual se vincula con lo citado por Rörig *et al.* (2007).

En la correlación de variables con la precipitación del día de muestreo, sólo la concentración de coliformes totales presentó correlaciones significativas al 0.01 en la parte alta. Si aplicamos el criterio hidrológico del tiempo de concentración, el cual expresa el tiempo de recorrido de un flujo de agua entre dos puntos en una cuenca, a través de la fórmula de Kirpich (Gaspari, Rodríguez, Senisterra, Delgado, & Besteiro, 2013), el punto dique de Fátima presenta un tiempo de 1.9 horas y el de la Estación Biológica Pindo Mirador de una hora, lo cual fundamenta que estos puntos ubicados en la parte alta presenten influencia y correlaciones significativas con

respecto a la precipitación del día de muestreo, al recibir aportes de caudales generados por precipitaciones en horas previas.

Conclusiones

La topografía, el uso de suelo y la presencia de poblaciones influyen en las características de las concentraciones de los parámetros saturación de oxígeno, DQO, DBO5, coliformes totales y fecales en el cuerpo principal y afluentes.

En el cuerpo principal, las concentraciones de coliformes totales y fecales se incrementa en escala exponencial a partir de la zona urbana; esto se refleja en sus promedios, sobrepasando los 10 000 NMP/100 ml en ambas medidas; al tener mayores aportes de aguas residuales dispuestas en el sistema de alcantarillado y posteriormente vertidos en el curso hídrico, sobrepasa el límite establecido en la normativa. Esta tendencia no se observa en los afluentes.

Los coeficientes de variación indican que las variables concentración de coliformes totales y fecales reportan mayor variabilidad, con rangos de 100.6 a 274 en coliformes totales, y de 88.1 a 250.9 en coliformes fecales para los puntos de monitoreo; a su vez, el pH es el que menores coeficientes de variación reporta. El análisis de correlación muestra al DBO con mayor cantidad de correlaciones con el resto de variables, principalmente con la DQO, donde en la zona alta y media presenta correlaciones significativas al

0.01; a su vez, la precipitación del día de muestreo significativa al 0.05 y día anterior significativa al 0.01, presenta relación con la concentración de coliformes totales en la zona alta.

El análisis de varianza mostró diferencias para $p \leq 0.05$ en la conductividad eléctrica para el curso principal y afluentes, teniéndose menores valores en la zona baja, con una media de 47.97 uS/cm² en el curso principal y 26.15 uS/cm² en los afluentes; al estar esta variable relacionada con las concentraciones de sales disueltas, muestra un efecto de dilución para este parámetro. Las concentraciones de coliformes fecales en los afluentes y totales en el curso principal presentan los mayores valores en la zona baja.

La población y el tipo de disposición que dan a sus aguas residuales son el principal aporte que influye en las concentraciones de DBO, DQO, y coliformes totales y fecales, pues en las zonas urbana y baja más del 70 % lo disponen al alcantarillado y río, y sólo en los sectores aledaños al dique de Shell se tienen plantas de tratamiento, lo cual también se observa en el análisis de varianza para esta variable, lo que genera un efecto acumulativo hacia la zona baja, donde se reporta mayor concentración, con una media de 48 833.3 NMP/100 ml.

Las labores agrícolas y pecuarias se desarrollan principalmente en la zona baja-rural, donde en los afluentes, con base en el análisis de varianza, se reportan mayores concentraciones de coliformes fecales, con una media de 1 026 NMP/100 ml.

A nivel general se recomienda que en estrategias para el manejo del recurso hídrico en zonas similares a la del estudio, los sectores ubicados en la parte alta antes de las poblaciones se deben enfocar en la preservación de los bosques; en la zona urbana, el enfoque debe direccionarse al

tratamiento de las aguas residuales domésticas; y en la zona baja, hacia las actividades agrícolas y las aguas residuales domésticas.

Agradecimientos

Se emite un principal agradecimiento al Gobierno Autónomo Descentralizado Provincial de Pastaza y a la Universidad Estatal Amazónica por el apoyo y soporte brindado para el desarrollo de la presente investigación.

Referencias

- Abril, R. V., Rodríguez, L. M., Landázuri, A. R., & Santi, G. J. (2014). Impactos ambientales generados por el dique del río Pindo en Shell cantón Mera. *Revista Amazónica de Ciencia y Tecnología*, 3(3), 258-283.
- Abril, R. V., Ruiz, T. E., Alonso, J., Torres, V., & Cabrera, G. (2016). Prospección de especies vegetales en la provincia de Pastaza, Ecuador. *Cuban Journal of Agricultural Science*, 50(4), 649-671.
- AWWA Staff. (2010). *Water Quality* (4th ed.). Denver, USA: American Water Works Association.
- Di-Rienzo, J., Casanoves, F., Balzarini, M., Gonzalez, L., Tablada, M., & Robledo, C. (2014). *INFOSTAT vers. 2014*. Recuperado de <http://www.infostat.com.ar>
- Fernández, P., & Díaz, P. (2001). Relación entre variables cuantitativas. Unidad de Epidemiología Clínica y Bioestadística. *Cuadernos de Atención Primaria*, 4, 141-144. Recuperado de

https://www.fisterra.com/mbe/investiga/var_cuantitativas/var_cuantitativas2.pdf [Citado 2016 julio]

Gaspari, F., Rodríguez, A., Senisterra, G., Delgado, M., & Besteiro, S. (2013). *Elementos metodológicos para el manejo de cuencas hidrográficas*. Buenos Aires, Argentina: Editorial de la Universidad de La Plata.

GADPR Tarqui, Gobierno Autónomo Descentralizado Parroquial Rural de Tarqui. (2014). *Diagnóstico de la parroquia Tarqui*. Recuperado de http://app.sni.gob.ec/sni-link/sni/PORTAL_SNI/data_sigad_plus/sigadplusdiagnostico/1660012260001_DIAGNOSTICO_TARQUI_2015_15-05-2015_18-28-31.pdf

GADPR Shell, Gobierno Autónomo Descentralizado Parroquial Rural de Shell. (2015). *Actualización del plan de ordenamiento y desarrollo territorial de la parroquia Shell*. Recuperado de app.sni.gob.ec/sni-link/sni/PORTAL_SNI/data_sigad_plus/sigadplusdiagnostico/1660012930001_DIAGNOSTICO_PD_y_OT_SHELL_2015_15-05-2015_15-07-49.pdf

GADPR Fátima, Gobierno Autónomo Descentralizado Parroquial Rural de Fátima. (2015). *Plan de ordenamiento y desarrollo territorial de la parroquia Fátima*. Recuperado de http://app.sni.gob.ec/snilink/sni/PORTAL_SNI/data_sigad_plus/sigadplusdocumentofinal/1660011020001_FaPDOT_GAD%20Parroquia2015_30-10-2015_15-22-13.pdf

GADPR Veracruz, Gobierno Autónomo Descentralizado Parroquial Rural de Veracruz. (2014). *Plan de ordenamiento y desarrollo territorial de la parroquia Veracruz*. Recuperado de http://app.sni.gob.ec/sni-link/sni/PORTAL_SNI/data_sigad_plus/sigadplusdiagnos

tico/1660011370001DIAGNOSTICO%20PARROQUIA%20VERACRUZ_14-05-2015_19-43-37.pdf

GADPR Pomona, Gobierno Autónomo Descentralizado Parroquial Rural de Pomona. (2015). *Plan de ordenamiento y desarrollo territorial de la parroquia Pomona*. Recuperado de http://app.sni.gob.ec/sni-link/sni/PORTAL_SNI/data_sigad_plus/sigadplusdiagnostico/1660008740001_PDYOT%20POMONA%202020_15-05-2015_23-46-25.pdf

GADPR Madre Tierra, Gobierno Autónomo Descentralizado Parroquial Rural de Madre Tierra. (2015). *Plan de ordenamiento y desarrollo territorial de la parroquia Madre Tierra*. Recuperado de http://app.sni.gob.ec/sni-link/sni/PORTAL_SNI/data_sigad_plus/sigadplusdocumentofinal/1660012420001_PLANF_29-10-2015_20-36-28.pdf

HACH. (2014). *Oxygen Demand, Chemical (Method 8000)* (9nd ed.). Recuperado de www.hach.com/asset-get.download-en.jsa?id=7639983817

Herrera, M. (2013). *Métodos estadísticos alternativos de análisis con variables discretas y categóricas en investigaciones agropecuarias* (PhD. Thesis). Instituto de Ciencia Animal, Mayabeque, Universidad Agraria de la Habana.

IBM, International Business Machine. (2013). *SPSS Statistic. Vers 22*. Armonk, USA: International Business Machine.

Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. (2010). *Resultados del censo 2010*. Recuperado de <http://www.ecuadorencifras.gob.ec/wp-content/descargas/Manu-lateral/Resultados-provinciales/pastaza.pdf>

- Jadhav, H. V., & Purohit, S. H. (eds). (2008). *Global pollution and environmental monitoring*. Mumbai, India: Himalaya Publishinh House.
- Johnston, C. A., Detenbeck, N. E., & Gerald, J. N. (1990). The cumulative effect of wetlands on stream water quality and quantity, a landscape approach. *Biogeochemistry*, 10(2), 105-141. DOI: 10.1007/BF00002226
- Martínez, E. (2005). *Hidrología práctica* (2ª ed.). Madrid, España: Colegio de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos.
- Marques, A., Marques, L., Albertoni, E., & Palma-Da-Silva, C. (2012). Water quality in the lotic area of the Antas River before and after the construction of the Monte Claro hydroelectric plant, south Brazil. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 24(3), 314-325. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1590/S2179-975X2013005000001>
- Ministerio del Ambiente del Ecuador. (2015). *Texto Unificado de Legislación Ambiental Secundaria (TULSMA)*. Fuente§ Libro VI Anexo 1. Registro Oficial Edición Especial N° 316 lunes 4 de mayo de 2015.
- Morales, P. (2011). *Tamaño de da muestra*. Recuperado de <http://www.Upcomillas.Es/Personal/Peter/Investigacion/Tama%F1o muestra.Pdf>
- Pérez, A. G., & Rodríguez, A. (2008). Índice fisicoquímico de la calidad de agua para el manejo de lagunas tropicales de inundación. *Revista Biología Tropical*, 56(4), 1905-1918.
- Rice, E., Baird, R., Eaton, A., & Clesceri, L. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (22nd ed.). Washington, DC, USA: American Public Health Association, American Water Works Association.

- Ritcher, B. D., Mathews, R., Harrison, D. L., & Wigington, R. (2003). Ecologically sustainable water management. *Ecological Applications*, 13, 206-224. DOI: 10.1890/1051-0761(2003)013[0206:ESWMMR]2.0.CO;2
- Romero, N. C., Chaile, A. P., & Amoroso, M. J. (2010). Bacteriología e hidroquímica de ríos de montaña, Tucumán. *AUGMDOMUS*, 2, 16-26. Recuperado de <http://www.revistas.unlp.edu.ar/domus/article/viewFile/128/158>
- Rörig, L. R., Tundisi, J. G. Schettini, C. A., Pereira-Filho, J., Menezes J. T., Almeida, T. C., Urban, S. R., Radetski, C. M., Sperb, R. C., Stramosk, C. A., Macedo, R. S., Castro-Silva, M. A., & Perez, J. A. (2007). From a water resource to a point pollution source: The daily journey of a coastal urban stream. *Brazilian Journal of Biology*, 67(4), 597-609.
- Torres, B., González, G., Rustrián, E., & Houbroun, E. (2013). Enfoque de cuenca para la identificación de fuentes de contaminación y evaluación de la calidad de un río, Veracruz, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29(3), 135-146.
- Whipple, W., Hunter, J., & Yu, S. (1974). Unrecorded Pollution from Urban Runoff. *Journal Water Pollution Control Federation*, 46(5), 873-885. Recuperado de www.jstor.org/stable/25038730