

Comparación de métodos de medición de cargas de nutrientes durante eventos de escorrentía en una cuenca agrícola del centro de Illinois

Roberta Sofía Cisneros Quelal

Escuela Agrícola Panamericana, Zamorano
Honduras
Noviembre, 2020

ZAMORANO
CARRERA DE AMBIENTE Y DESARROLLO

Comparación de métodos de medición de nitratos en eventos de escorrentía en una cuenca agrícola del centro de Illinois

Proyecto especial de graduación presentado como requisito parcial para
optar al título de Ingeniera en Ambiente y Desarrollo en el
Grado Académico de Licenciatura

Presentado por

Roberta Sofía Cisneros Quelal

Zamorano, Honduras

Noviembre, 2020

Comparación de métodos de medición de nitratos durante eventos de escorrentía en una cuenca agrícola del centro de Illinois

Roberta Sofía Cisneros Quelal

Resumen. La acumulación de nutrientes en cuerpos de agua crea un problema de eutrofización, desequilibrando los ecosistemas. El monitoreo constante permite conocer el estado actual y la evolución del arrastre de nutrientes. El objetivo del estudio fue comparar dos métodos de medición de carga de nutrientes en eventos de escorrentía en una cuenca agrícola en Illinois. Se comparó un método de toma de datos continuos por un sensor, obtenidos a través del portal del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS, por sus siglas en inglés) y un método químico de laboratorio en la Universidad de Illinois. Se realizaron regresiones y una prueba de Mann Whitney no paramétrica para muestras independientes. Como variable independiente se tomó el método de laboratorio y la variable de respuesta el método del sensor. El R^2 general del modelo fue de 0.9186, también se comparó en tres rangos de concentración (0.5 - 5, 5 - 10, > 10 mg/L de $\text{NO}_3 - \text{N}$). El mejor ajuste fue el rango de 0.5 a 5 mg/L con un R^2 de 0.953, mientras que al aumentar la concentración el ajuste es menor. Al realizar la prueba de Mann Whitney se encontró que no existe diferencia significativa entre los métodos, por lo que se podría sustituir al método químico por el sensor. La toma de datos del sensor permite tener datos en el tiempo y un fácil acceso a la información, mientras que el método de laboratorio puede resultar más costoso y hay más dificultad en la toma de datos.

Palabras clave: Escorrentía, hipoxia, método químico, monitoreo, nitratos, sensor.

Abstract. The nutrients accumulation in water bodies creates a eutrophication problem, unbalancing ecosystems. Constant monitoring allows knowing the current status and evolution of nutrient carryover. The objective of the study was to compare two methods of measuring nutrient loading in runoff events in an agricultural watershed in Illinois. A method of taking continuous data by a sensor, obtained through the portal of the United States Geological Survey (USGS) and a chemical laboratory method at the University of Illinois was compared. Regressions and a nonparametric Mann Whitney test were performed for independent samples. The laboratory method was taken as the independent variable and the sensor method as the response variable. The general R^2 of the model was 0.9186, it was also compared in three concentration ranges (0.5 - 5, 5 - 10, > 10 mg / L of $\text{NO}_3 - \text{N}$). The best fit was the range from 0.5 to 5 mg / L with an R^2 of 0.953, while increasing the concentration the fit is lower. When performing the Mann Whitney test, it was found that there is no significant difference between the methods, so the chemical method could be replaced by the sensor. The sensor data collection allows to have data over time and easy access to the information, while the laboratory method can be more expensive and there is more difficulty in data collection.

Key words: Chemical method, hypoxia, monitoring, nitrates, runoff, sensor.

ÍNDICE GENERAL

Portadilla.....	i
Página de firmas	ii
Resumen.	iii
Índice General.....	iv
Índice de Cuadro, Figuras y Anexos	v
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	3
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	6
4. CONCLUSIONES.....	18
5. RECOMENDACIONES.....	19
6. LITERATURA CITADA	20
7. ANEXOS	23

ÍNDICE DE CUADROS, FIGURAS Y ANEXOS

Cuadro	Página
1. Estadígrafo para la prueba de Mann Whitney y coeficientes para la totalidad de los datos de NO ₃ - N/L.....	7
2. Valores máximos y mínimos de NO ₃ -N/L cada año.....	7
3. Estadígrafo de la prueba de Mann Whitney y coeficientes para el rango 0 - 5 mg/L de concentraciones de NO ₃ -N/L.....	8
4. Estadígrafo para el rango 5- 10 mg/L de NO ₃ -N/L.....	9
5. Estadígrafo de la prueba de Mann Whitney y coeficientes para el rango > 10 mg/L de NO ₃ -N.	10
6. Eventos de escorrentía de mayor magnitud para cada año.....	11
7. Evento de escorrentía del 8 al 21 de septiembre del 2015.	12
8. Evento de escorrentía del 25 de abril al 5 de mayo, 2016.	14
9. Evento de escorrentía del 6 al 21 de septiembre, 2016.	15

Figuras	Página
1. Ubicación del sitio de estudio.....	3
2. Análisis QQ plots.....	6
3. Regresión para comparar concentraciones de NO ₃ -N/L del sensor y de laboratorio	8
4. Sensor vs Laboratorio rango de 0.05 mg/L a 5 mg/L.....	9
5. Sensor vs Laboratorio rango de 5 mg/L a 10 mg/L	10
6. Sensor vs Laboratorio en valores mayores a 5 mg/L de NO ₃ -N	11
7. Comparación de cargas y concentraciones del evento (8- 15 de septiembre, 2015).....	12
8. Hidrograma del evento del 8-15 de septiembre, 2015.....	13
9. Comparación concentraciones y cargas del evento (24 de abril- 5 de mayo, 2016)	14
10. Caudal del evento (25 de abril- 5 de mayo, 2016)	15
11. Comparación concentraciones y cargas (evento 6-21 de septiembre, 2016).....	16
12. Caudal (evento 6-21 de septiembre, 2016).....	16
13. Distribución de las horas a las que se suscitaron las similitudes de cargas durante los eventos	17

Anexos	Página
1. Resumen de comparación de datos de laboratorio y sensor	23
2. Resumen de los eventos estudiados.....	24

1. INTRODUCCIÓN

Los incrementos en la producción de alimentos a nivel mundial en las últimas décadas han requerido de la extensión de las áreas agrícolas y de la adición de fertilizantes de forma global. Los fosfatos y nitratos provenientes de actividades agrícolas, principalmente por la adición de estos fertilizantes, se lixivian a cuerpos de agua cercanos cuando no se aprovechan completamente (Royer, Tank y David, 2004). Estos nutrientes son transportados por los ríos en donde son descargadas las aguas de los drenajes. Se calcula que el 15% de nitrógeno y el 10% de fósforo del total de nutrientes que se transportan al Golfo de México, son provenientes de actividades agrícolas del estado de Illinois (Kalita, Cooke, Anderson, Hirschi y Mitchell, 2007).

Debido a la topografía de la zona, la red de drenajes facilita algunas actividades agrícolas y evita el estrés de los cultivos por excesivas cantidades de agua en la zona de las raíces. Illinois es una zona que tiene unos 10 millones de acres drenados por una red de tuberías subsuperficiales, lo cual representa el 35% del área cultivable del estado (Kalita et al., 2007). La fertilización, por su parte, es un aspecto importante para la producción en esta zona, pero se han realizado estudios que demuestran que existe una fertilización en exceso.

Desde el año 1980 la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) ha propuesto una reducción de más del 45% de las deposiciones de nutrientes al río. A partir del año 2000 se han comenzado a ejecutar modelos con predicciones de las reducciones anuales para reducir la zona de hipoxia del Golfo de México, algunos estudios sugieren que el cambio climático potencialmente cambie la proporción de la reducción de Nitrógeno de un 50 a un 60% (Environmental Protection Agency, 2007). Ante estos escenarios, los monitoreos son indispensables para cuantificar con precisión la cantidad de nutrientes depositados y en qué medida se está cumpliendo con la reducción dispuesta para mejorar las condiciones del Golfo (Schilling, Kim y Jones, 2017).

Las mayores concentraciones de nitratos han sido observadas a finales de la primavera, lo que permite tener alertas de las consecuencias que esto tendrá en el Golfo (Pellerin et al., 2014). Los eventos de escorrentía son fases en las que el transporte de nutrientes es mayor que en el flujo base. Por ejemplo, en eventos de poca duración y mayor intensidad, puede darse un efecto erosivo que por escorrentía transportará sedimentos y nutrientes (Delbene, 2018). Según varios estudios, los eventos de escorrentía extremos suelen tener un aporte significativo de nutrientes y, muchas veces, pueden significar la mayor parte del aporte en un solo evento (Gentry, David, Royer, Mitchell y Starks, 2007).

La cantidad de nitratos se está cuantificando por medio de sensores y algunos laboratorios de investigación regularmente lo hacen también en ciertos puntos en el oeste medio de Estados Unidos. El Río Mississippi se ha monitoreado y se ha modelado por medio de regresiones en las últimas décadas. Actualmente, se han implementado nuevas técnicas de alta frecuencia que han permitido evaluar los modelos anteriores con relación a los datos actuales. Los modelos matemáticos permiten modelar un comportamiento para agilizar algunos métodos de toma de datos y ajustar o corregir las mediciones conforme a datos de laboratorio (Pellerin et al., 2014).

El aumento en las concentraciones de nutrientes en ríos y lagos, producto de diferentes actividades antropogénicas como la agricultura o la urbanización, ocasiona severos problemas en la dinámica de los ecosistemas acuáticos (Smith y Schindler, 2009). Los impactos ambientales asociados a esta carga de nutrientes son los que impulsan a la investigación de técnicas de monitoreo constante que permitan conocer la variabilidad temporal de los nutrientes (Blaen et al., 2016). El monitoreo continuo permite detectar las cargas a lo largo de una cuenca hidrográfica y determinar sitios de extracción o aprovechamiento del agua. Mantener la información actualizada de los nutrientes del río y su dinámica, permite tomar decisiones de manejo de una cuenca y la mejora de las prácticas agrícolas (Lassaletta, García-Gómez, Benjamín y Rovira, 2009).

Los muestreos automatizados o los que se realizan con sensores permiten tener información más periódica en un lapso más reducido de tiempo, lo que no permitía antes el muestreo de campo y análisis de laboratorio. Los costos suelen incrementarse al tener personal en campo y en laboratorio para el proceso de análisis de las muestras. Los analizadores *in situ* son la tecnología alternativa para mantener un monitoreo constante en el tiempo de la calidad de agua de los ríos (Blaen et al., 2016). Se espera que este estudio permita evaluar la exactitud de dos métodos de medición de nutrientes durante eventos de escorrentía y deshielo en sistemas de drenajes subsuperficiales de una cuenca agrícola en el Centro de Illinois. Para esto se han planteado los siguientes objetivos:

- Comparar dos métodos de medición de concentración de nitratos en diferentes rangos de concentración.
- Comparar la estimación de cargas de nitratos durante eventos de escorrentía con los dos métodos de cuantificación de nitratos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Descripción del sitio de estudio

El estudio se desarrolló con base en información obtenida en el Río Spoon, el cual forma parte de la cuenca del Río Salt Fork, ubicada entre los condados de Champaign y Vermilion en el estado de Illinois, Estados Unidos. El Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS, por sus siglas en inglés) cuenta con estaciones de muestreo con sensores a nivel nacional, uno de ellos es el del Río Spoon cerca de St. Joseph. La estación se encuentra identificada por el código USGS03336890 (Figura 1).

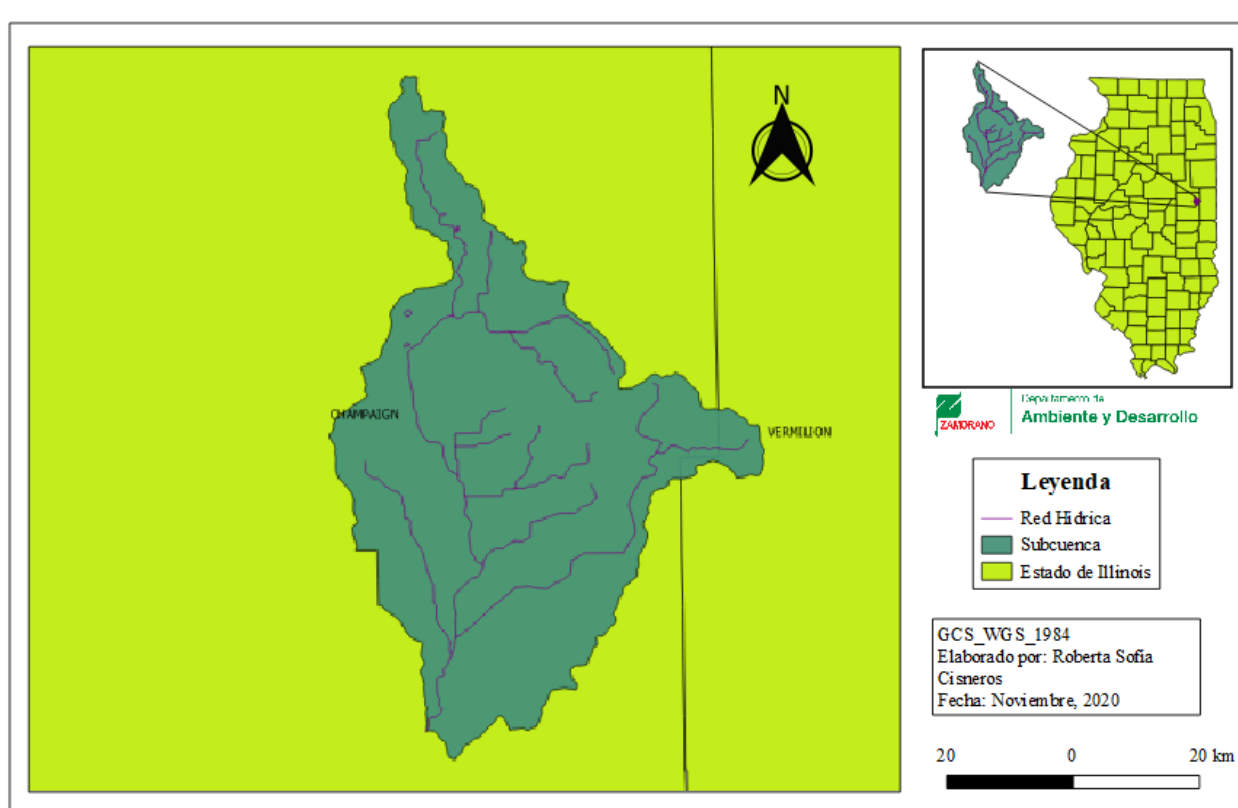


Figura 1. Ubicación del sitio de estudio

Sensor *in situ*

El sensor usado para la medición de nitratos por la USGS es un “Nitratax plus sc Sensor, 5 mm path length with automatic cleaning”. Este sensor usa tecnología de absorción ultravioleta, mide constantemente la luz ultravioleta absorbida por los nitratos y tiene una exactitud del 3% del valor medido + 0.5 mg/L. La temperatura a la que opera es de 2 a 40 °C. El límite inferior de detección es de 0.1 mg/L, el límite superior es 200 mg/L de NO₃. El intervalo de medición es de 15 a 30 minutos, dependiendo de su configuración (HACH, 2020). El sensor se encuentra ubicado a unos 30 cm del fondo del río en el sitio de estudio. Los datos usados para el estudio fueron descargados de la página oficial del USGS desde el 28 de abril del 2013 hasta el 15 de diciembre del 2019.

Medición de Caudal

La medición de caudal también fue obtenida del Sistema Nacional de Información de Agua del USGS disponible en línea. Se puede encontrar sitios de recolección de datos en diversos puntos del país. Los datos son almacenados y luego transmitidos vía satélite, teléfono y/o radiometría. Para conocer el caudal en el sitio de estudio se usan “rating curves” (United State Department of Agriculture, (2020)). Es decir que, se toman datos frecuentes de caudal en el sitio y se desarrolla un modelo en el que se relaciona la altura del agua con el caudal. Estas curvas dependen de las características hidráulicas del río y puede variar con el tiempo y en diferentes estaciones. Los datos de caudal que se usaron para el cálculo de cargas en ambos métodos fueron provenientes del portal del Servicio Geológico de los Estados Unidos (United State Geological Survey, 2020).

Método de laboratorio

De forma paralela, el laboratorio de Biogeoquímica de la Universidad de Illinois realiza muestreos semanalmente y cuando existen eventos de escorrentía o de deshielo. Para el muestreo se utiliza una botella de polietileno de alta densidad de 800 mL, la cual se enjuaga con el agua del río antes de tomar la muestra. Se toma una muestra de toda la columna de agua, evitando topar el fondo del río para evitar la suspensión de sedimentos. La botella en la que se toma la muestra es etiquetada con el nombre del sitio del muestreo, la fecha y la hora. En laboratorio, la muestra es filtrada, dependiendo de la turbidez que presente. La filtración se realiza con varios filtros hasta llegar a una membrana de acetato de celulosa de 0.45 μm (Fisherbrand®). Se extraen alícuotas de 60 mL para el análisis de nitratos que son almacenadas a 4 °C. El método usado para la medición de nitratos es cromatografía de iones (IC) y el método 8039 (HACH, 2000). Para este análisis se utilizó una solución estándar de 100 mg de NO_3^- -N/L que se usa de control de calidad y se coloca entre las muestras que se analizan. Dependiendo de la cantidad de muestras se usa duplicados y frecuentemente se corren también muestras de soluciones conocidas que son enviadas por el USGS dentro del protocolo de control de calidad. Se utiliza Nitrato de Potasio (KNO_3) como reactivo y el rango de detección es de 0.1 - 200 mg NO_3^- -N/L.

Comparación de datos

Se realizó un gráfico de QQplot con los residuales para comprobar la normalidad y homogeneidad de los datos antes de proceder con las pruebas estadísticas. Posteriormente, se utilizó la prueba no paramétrica de Mann - Whitney para dos muestras independientes. La prueba compara el dato X_1 con el Y_1 y si estos tienen la misma mediana tienen la oportunidad de ser un 50% mayor que la observación correspondiente de la otra muestra (Dietrichson, 2019). Los datos fueron analizados en el software estadístico “Infostat®” versión 2018. Se plantearon dos hipótesis (Ecuación [1] y [2]).

$$H_0 : P(x_i > y_i) = \frac{1}{2} \quad [1]$$

$$H_1 : P(x_i > y_i) \neq \frac{1}{2} \quad [2]$$

Adicionalmente, los datos del laboratorio y los del sensor fueron ordenados y comparados por fechas y horas de muestreo según correspondan. Con los datos ordenados se generó regresiones

con la totalidad de los mismos. Posteriormente, de forma agrupada en cuatro rangos de concentración de nitratos que fueron asignados por conveniencia: 0.05 - 5, 5 - 10, 10 - 15 y > 15 mg/L. Los rangos fueron tomados con base a los registros de las mediciones de laboratorio y el límite inferior de detección. Esto con el fin de conocer la consistencia de los resultados entre ambos métodos bajo diferentes escenarios de escorrentía y por consiguiente de arrastre de nutrientes.

Análisis de eventos de escorrentía

De la página del USGS se descargaron los datos de caudal y correspondientes hidrogramas del Río Spoon para los eventos analizados. De cada uno de los años se tomó los picos de caudal como eventos de escorrentía cuando el caudal de estos, fueron mayor a 25 m³/s. Este caudal equivale aproximadamente al 50% de las descargas de agua y cargas de nitratos totales. Un evento se definió desde el momento previo al inicio de la escorrentía o deshielo, hasta el retorno del caudal a condiciones de flujo base. Las concentraciones obtenidas por los sensores con frecuencia de 15 minutos se compararon con los datos de laboratorio realizando interpolaciones. Se interpolaron las concentraciones de los días que se tomó datos de laboratorio para generar datos cada 15 minutos al igual que el sensor y generar gráficas de datos continuos. De esta forma, se pudo comparar las cargas entre los dos métodos. Se analizaron, en total, 24 eventos de escorrentía desde el año 2014 hasta el año 2019.

Cargas

Las cargas son cantidades de nutrientes expresadas como masa, en este caso nitratos, que entran a un ecosistema en un tiempo concreto (GreenFacts, 2020). Para el cálculo de cargas por unidad de tiempo se usó la ecuación 3.

$$\text{Carga} = \text{Concentración} \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \right) \times \text{Caudal} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right) \quad [3]$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos analizados fueron variables a lo largo del tiempo, especialmente en los eventos de escorrentía. La concentración de laboratorio mínima comparada fue 0.5 vs 0.19 mg/L para el sensor el 19 de agosto del 2013 bajo un caudal de 0.088 m³/s. La concentración máxima fue 17.41 vs 18.50 mg/L para la medición del laboratorio y el sensor respectivamente, registrada el 31 de mayo del 2015 bajo un caudal de 5.09 m³/s. El resultado máximo es consistente con el transporte de nutrientes mediante procesos de deshielo de la época de primavera del medio oeste de los Estados Unidos. En el año 2014, Pellerin et al. determinaron que las cargas fueron mayores en primavera y a principios de verano, siendo estas épocas críticas para la hipoxia en la zona del Golfo de México.

Con el gráfico de QQplot (Figura 2) se observa que los datos no se ajustan a la distribución normal. Esto coincide con un estudio de calidad de agua de la laguna de Yuriria en los años 2009-2010, donde se determinó que los datos no tenían una distribución normal antes de realizarles transformaciones logarítmicas (Carreón, Díaz y López, 2013).

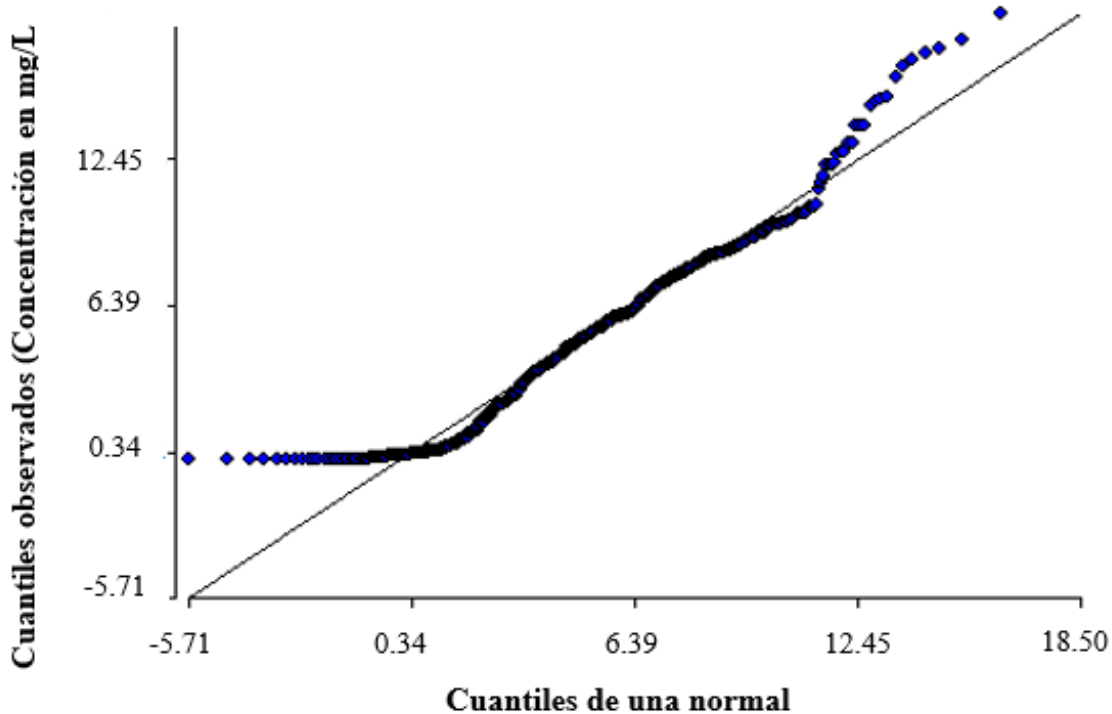


Figura 2. Análisis QQ plots de los datos de ambos métodos de medición

Al realizar la prueba Mann Whitney, se encontró que no existe diferencia significativa ($P > 0.05$) entre los dos grupos de datos. Con una probabilidad de 0.4095, es decir que los datos tanto del laboratorio y del sensor no tienen deferencia estadística (Cuadro 1). A pesar de que los datos no son estadísticamente diferentes, se puede apreciar que existe una diferencia en las medias, siendo

la media del sensor mayor que la del laboratorio. En el año 2014 se realizó un estudio usando un sensor espectral, que al comparar con mediciones de laboratorio tenía un R^2 (coeficiente de determinación) de 0.997, que indica el 99.7% de los datos estaban ajustados al modelo. La relación de pendiente existente entre los dos datos fue de 1.023, lo que quiere decir que las variables no eran iguales, sino que la variable dependiente tendía a ser mayor (Boënné, Desmet, Looy y Seuntjens, 2014).

Cuadro 1. Estadígrafo para la prueba de Mann Whitney y coeficientes para la totalidad de los datos de NO₃ - N/L.

	Número de datos	Mediana	Probabilidad	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación
Sensor	277	5.48	0.4095	0.9584	0.9186
Laboratorio	277	5.18			

Comparación de datos

Los datos fueron tomados durante todo el año, a lo largo de los siete años de datos analizados. Se encontró que los datos tanto del laboratorio como los del sensor se ajustan más cuando la concentración de nitrato es menor, esto en base al R^2 obtenido para el rango de 0.5 a 5 mg/L ($R^2=0.953$). Para la comparación de los datos los valores extremos o “outliers” no fueron eliminados. Para observar los datos atípicos se usó un gráfico de distancia de Cook. Los datos se encuentran más dispersos en las concentraciones medias de nitratos. La ubicación del sensor puede influir en las diferencias, ya que la muestra tomada para el laboratorio se toma de toda la columna de agua, mientras que el sensor se encuentra ubicado a una misma altura desde el fondo del río. En el cuadro 2 se observa un resumen de los datos comparados entre el sensor y la medición de laboratorio.

Cuadro 2. Valores máximos y mínimos de NO₃-N/L cada año.

Año	Sensor		Laboratorio	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
2013	0.01	14.90	0.05	15.83
2014	0.21	16.30	0.05	15.00
2015	0.23	18.50	0.18	17.41
2016	1.14	14.70	0.76	13.83
2017	0.39	10.50	0.05	9.66
2018	0.25	16.90	0.05	14.97
2019	0.10	12.80	0.05	12.32

En la Figura 3 se indica la línea de tendencia en la totalidad de los datos comparados, con un coeficiente de determinación de 0.9186. Este coeficiente indica que el 91.86% de los datos se encuentran representados por esta regresión. En el año 2014, se determinó el uso de un sensor de alta frecuencia para realizar un estudio en el río Mississippi. El sensor estaba relacionado linealmente con el método enzimático para medición de nitratos. El R^2 al que se ajustó el modelo fue de 0.99 (Pellerin et al., 2014).

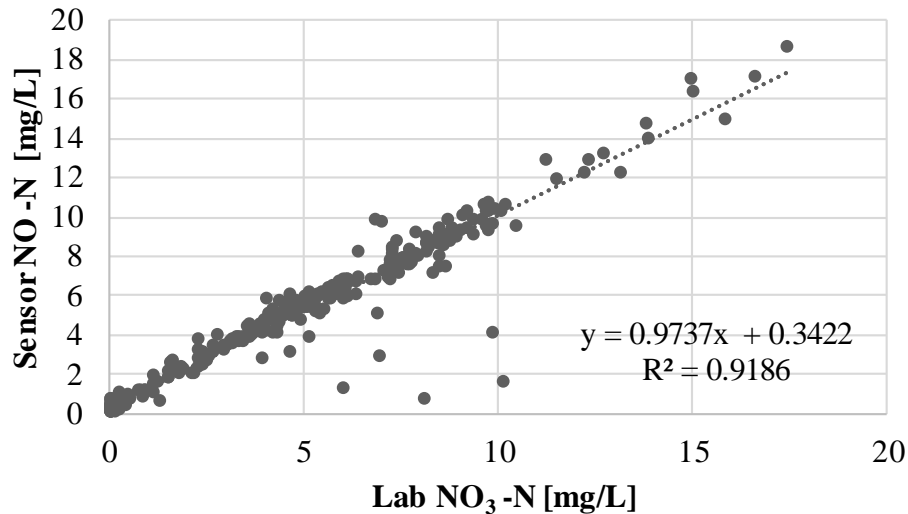


Figura 3. Regresión para comparar concentraciones de $\text{NO}_3\text{-N/L}$ del sensor y de laboratorio.

En la Figura 4, con base a los datos de laboratorio, se observa la regresión en el rango de 0 a 5 mg/L de carga de nitratos con un coeficiente de determinación de 0.953, siendo éste el más alto de los rangos comparados. El caudal mínimo registrado para este rango de concentraciones es de 0.08 m^3/s . En el año 1994, Stanley et al. compararon dos sensores, un sensor de electrodo modificado y un sensor de fibra óptica, cada uno de ellos fue comparado con las mediciones de laboratorio realizadas con el método de cromatografía iónica, llegando a modelos lineales con coeficientes de correlación de 0.998 para el sensor óptico y 0.994 para el sensor amperométrico. En el Cuadro 3 se puede observar que para la prueba de Mann-Withney realizada, la probabilidad fue de 0.0645, lo que quiere decir que no existe diferencia estadística entre los dos métodos de medición.

Cuadro 3. Estadígrafo de la prueba de Mann Whitney y coeficientes para el rango 0 - 5 mg/L de concentraciones de $\text{NO}_3\text{-N/L}$.

	Número de datos	Mediana	Probabilidad	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación
Sensor	132	2.50	0.0645	0.9762	0.953
Laboratorio	132	2.26			

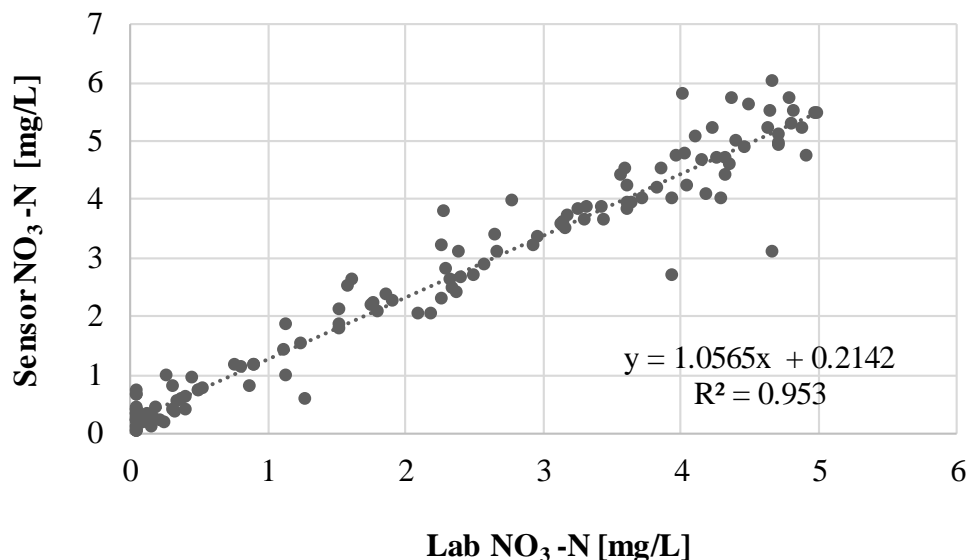


Figura 4. Sensor vs Laboratorio rango de 0.05 mg/L a 5 mg/L.

La regresión para el rango de 5 a 10 mg/L se encuentra en la Figura 5 con un coeficiente de determinación de 0.5324. Se puede atribuir esto a una falla en el sensor, pues se encontró que los datos para la época de comienzo de primavera del año 2016 fueron más bajos que los del laboratorio. Se comparó con datos de otros años en la misma época y se mantienen en un rango de 5 a 6 mg/L de NO₃-N/L. Para este rango se registró un caudal mínimo de 0.32 m³/s. En un estudio realizado en el río San Joaquín en California, se comparó un sensor óptico con un método de laboratorio basado en isótopos duales de nitrato, donde se encontró un R² de 0.97. Se observó que durante el día hubo variaciones que tienen que ver con la escorrentía y el tiempo (Pellerin et al., 2009). Se realizó una prueba Mann Whitney para el rango de 5 - 10 mg/L y se determinó que no existe diferencia estadística entre los métodos de medición (Cuadro 4).

Se puede observar en la Figura 5 que existen ciertos datos alejados de la línea de tendencia. Se podría atribuir esto a la ubicación del sensor o algún arrastre de sedimentos o partículas que se hayan quedado ubicadas cerca de este. Los métodos de laboratorio, por su parte, tienen controles de calidad y se realizan duplicados de ciertas muestras para disminuir el error. También, existen controles de calidad por parte del USGS y se realizan frecuentemente al momento de correr las muestras.

Cuadro 4. Estadígrafo para el rango 5-10 mg/L de NO₃-N/L.

	Número de datos	Medias	Probabilidad	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación
Sensor	132	7.35	0.339	0.7296	0.5324
Laboratorio	132	7.26			

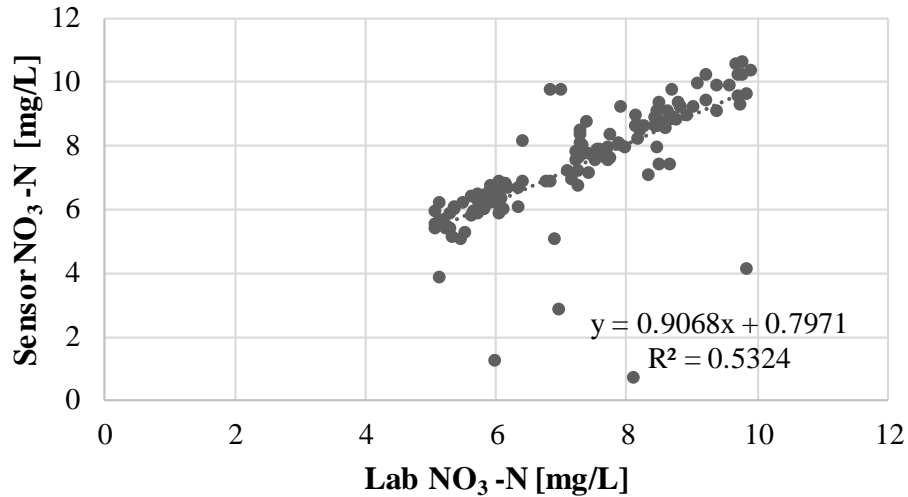


Figura 5. Sensor vs Laboratorio rango de 5 mg/L a 10 mg/L.

Para el rango final de valores > 10 mg/L el coeficiente de determinación es de 0.688 (Cuadro 5). El caudal mínimo registrado fue de $1.21 \text{ m}^3/\text{s}$. En el 2011 Pellerin et al., realizaron mediciones ópticas por medio de sensores para medir el arrastre de sedimentos y de nutrientes en el deshielo la cuenca boscosa de “Sleepers River en Vermont”. El sensor fue comparado con un método de laboratorio y se obtuvo una regresión con un R^2 de 0.97. Para este rango el valor P obtenido de la prueba estadística de Mann Whitney fue > 0.999 , es decir que los valores tanto del laboratorio como del sensor tienen la misma naturaleza, no existen diferencias estadísticas entre ellos. Se puede observar que se tiene mayor relación cuando las concentraciones son más bajas (Figura 6).

Cuadro 5. Estadígrafo de la prueba de Mann Whitney y coeficientes para el rango > 10 mg/L de NO₃-N.

	Número de datos	Medias	Probabilidad	Coefficiente de correlación	Coefficiente de determinación
Sensor	17	12.52	>0.99	0.8294	0.688
Laboratorio	17	13.03			

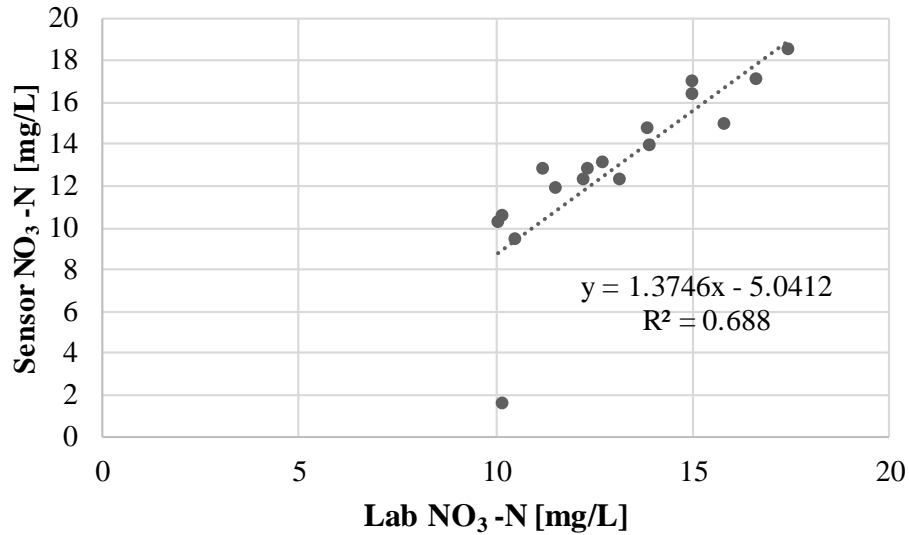


Figura 6. Sensor vs Laboratorio en valores mayores a 10 mg/L de NO₃-N.

Comparación de eventos de escorrentía

En el Cuadro 6 se puede observar un resumen de los eventos de mayor magnitud en cada año, se detalla la descarga total del evento. Tres de ellos se dieron en primavera y tres en verano. Los eventos tienen un mínimo de 4 y un máximo de 15 días.

Cuadro 6. Eventos de escorrentía de mayor magnitud para cada año.

Fecha inicial	Fecha final	Descarga total (m³)
23/6/2014 19:15	30/6/2014 10:15	2,648,890
07/7/2015 10:45	14/7/2015 09:45	5,395,474
06/9/2016 10:30	21/9/2016 14:15	38,371,134
26/4/2017 17:00	04/5/2017 11:15	4,699,675
25/3/2018 14:15	29/3/2018 08:00	3,247,380
29/3/2019 11:15	03/4/2019 11:45	2,737,820

En el Cuadro 7 se encuentra un extracto del evento de escorrentía del 8 al 21 de septiembre del 2015. Se encontró una diferencia en las cargas medias del evento de 1.42 mg/L. Las mediciones del sensor fueron sobredimensionadas con respecto a las mediciones del laboratorio.

Cuadro 7. Evento de escorrentía del 8 al 21 de septiembre del 2015.

Fecha y hora	Caudal m ³ /s	Concentración sensor (mg/L)	Concentración Laboratorio (mg/L)	Carga del sensor (kg/15min)	Carga del laboratorio (kg/15min)
08/9 11:15	0.09	0.23	0.18	0.02	0.01
08/9 11:30	0.09	0.22		0.02	0.01
08/9 11:45	0.08	0.22		0.02	0.01
21/9 09:15	2.31	5.33		11.08	9.88
21/9 09:30	2.30	5.35		11.08	9.89
21/9 09:45	2.28	5.36		11.01	9.84
21/9 10:00	2.27	5.36	4.81	10.97	9.84

En la Figura 7, se observa la comparación de concentraciones y cargas. Las concentraciones del sensor son consecutivas y se puede apreciar que las mediciones del laboratorio se encuentran más bajas que las del sensor. En cuanto a cargas, se observa que, de la misma manera, las medidas en el laboratorio a pesar de que siguen la misma tendencia son menores. Mientras que en la Figura 8, se observa el hidrograma del caudal del evento, se observa que el evento alcanzó casi los 35 m³/s.

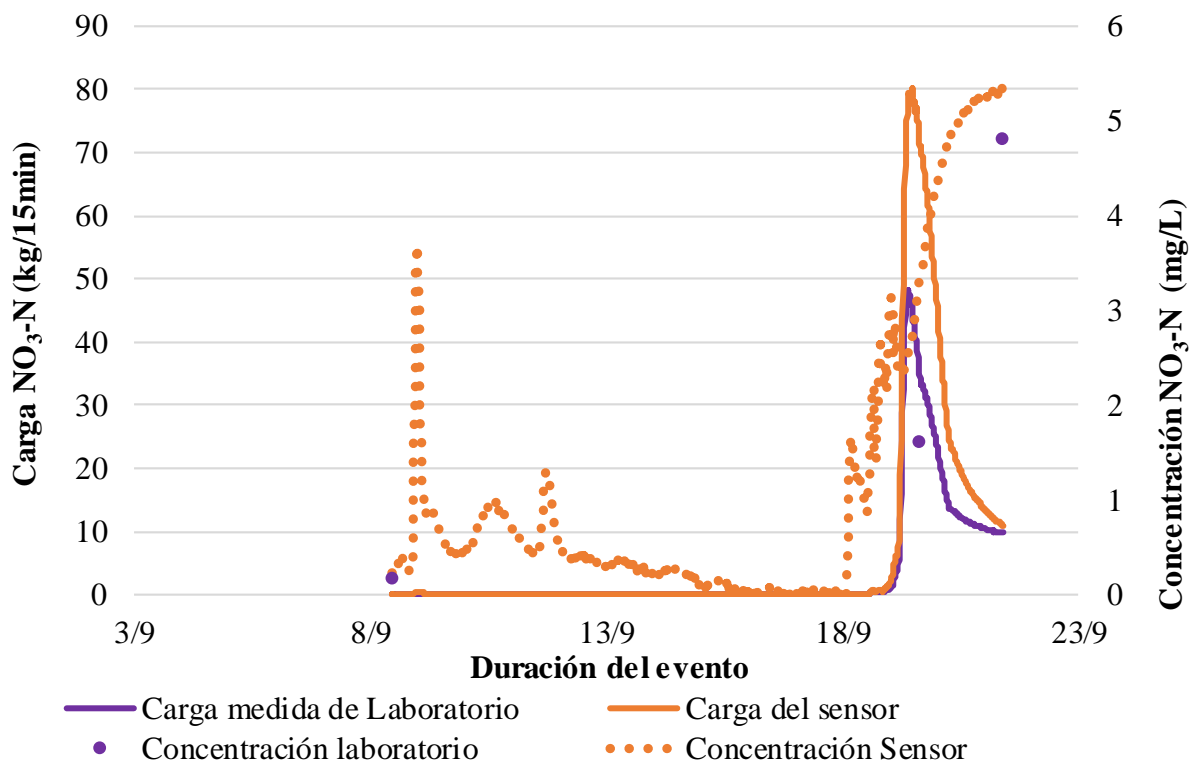


Figura 7. Comparación de cargas y concentraciones del evento (8-15 de septiembre, 2015).

La medición continua del caudal permite realizar cálculos de cargas de nutrientes a lo largo del tiempo. Permite obtener una visión más completa de los flujos de nutrientes en una cuenca. El caudal es una unidad de volumen circundante en cierto punto de un cuerpo de agua, este trae consigo una cantidad de nutrientes. Al comparar la concentración de nutrientes con el caudal es posible saber cuál es la fuente de las descargas de nutrientes. Por ejemplo, cuando el aporte es constante, al momento que el caudal aumenta los nutrientes disminuirán por estar más diluidos. Por otra parte, cuando se trata de contribución de zonas agrícolas, la concentración aumentará a medida que aumente el caudal (Bowes et al., 2014). Se observa que en cada uno de los eventos la concentración continúa en aumento aún después del pico máximo de caudal.

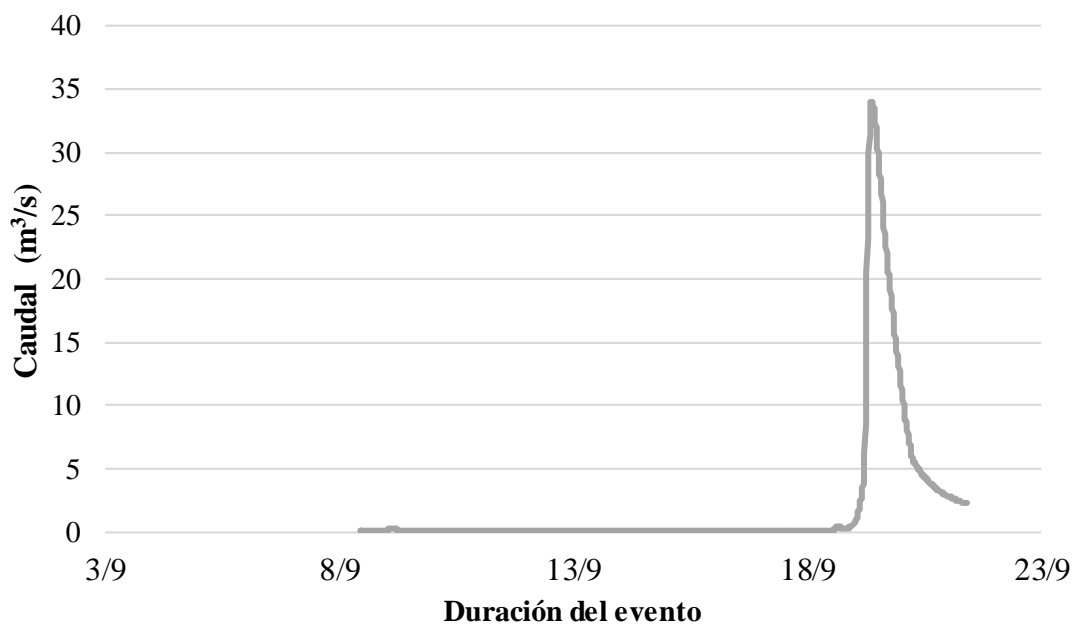


Figura 8. Hidrograma del evento del 8-15 de septiembre, 2015.

El evento del 25 de abril al 5 de mayo fue el de menor intensidad, en el Cuadro 8 se detalla las cargas y concentraciones tanto del laboratorio como del sensor. Para este evento se encontró una diferencia de cargas medias del evento de 0.4 mg/L, siendo mayor la del laboratorio. Según Pellerin et al. (2014), el sensor de alta frecuencia mostró subestimaciones del 3.5% a las mediciones realizadas en el laboratorio durante los dos años de estudio.

Cuadro 8. Evento de escorrentía del 25 de abril al 5 de mayo, 2016.

Fecha y hora	Caudal m ³ /s	Concentración sensor (mg/L)	Concentración Laboratorio (mg/L)	Carga del sensor (kg/15min)	Carga del laboratorio (kg/15min)
25/4 14:30	0.61	7.18	7.26	3.97	4.01
25/4 14:45	0.61	7.32		4.05	4.02
25/4 15:00	0.61	7.46		4.13	4.02
02/5 09:45	2.45	11.80	12.20	26.01	26.89
02/5 10:00	2.45	11.70		25.79	26.87
02/5 10:15	2.44	11.70		25.70	26.76
05/5 09:15	1.23	9.49	9.70	10.52	10.75

Para este caso se observan dos picos de caudal (Figura 9). Las mediciones de laboratorio se encuentran muy cercanas a las realizadas por el sensor y de la misma manera se puede ver que en la primera parte del evento las cargas del laboratorio fueron mayores que las del sensor. En el primer pico del evento la carga del sensor fue mayor, pero en el segundo las cargas se encuentran casi al mismo nivel.

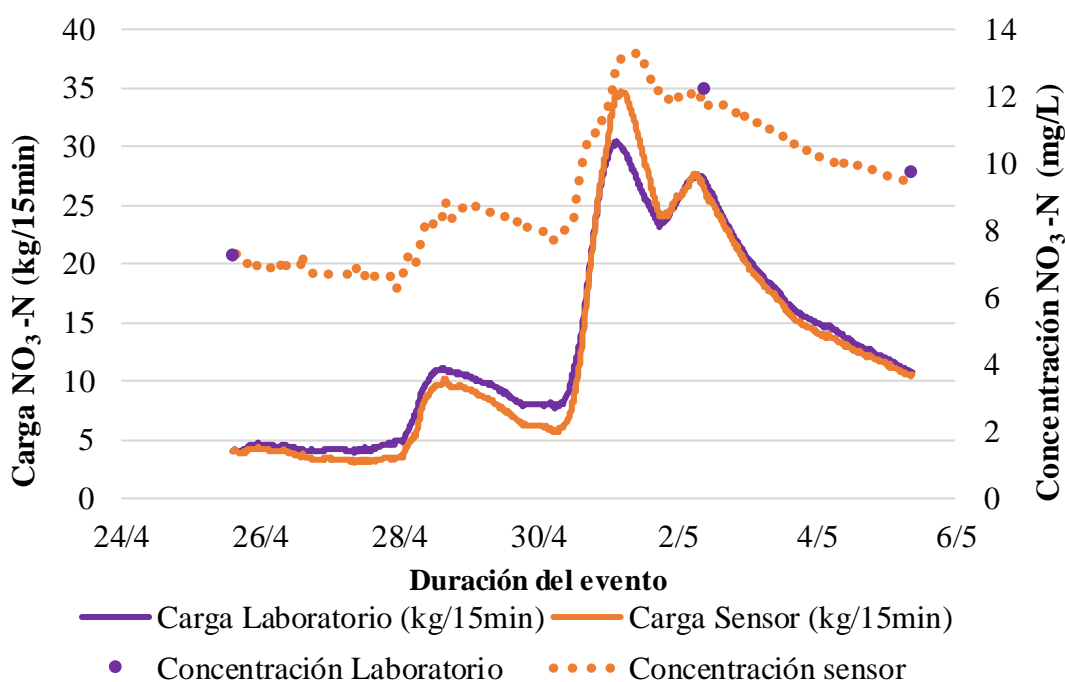


Figura 9. Comparación concentraciones y cargas del evento (24 de abril- 5 de mayo, 2016).

El caudal de este evento (Figura 10) fluctuó en dos picos máximos, el primero llegó a unos 3.1 m³/s y el segundo fue de unos 2.5 m³/s. Al comparar las cargas y las concentraciones con el caudal del evento, se puede notar que más allá del caudal las concentraciones se mantuvieron altas siguiendo durante todo el evento el patrón del caudal.

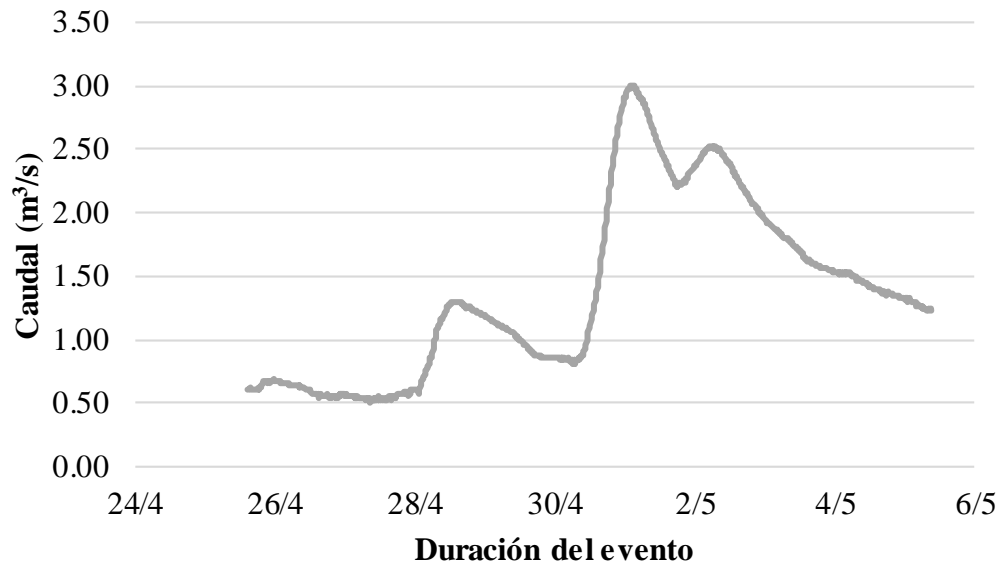


Figura 10. Caudal del evento (25 de abril- 5 de mayo, 2016).

Cuadro 9. Evento de escorrentía del 6 al 21 de septiembre, 2016.

Fecha y hora	Caudal m ³ /s	Concentración sensor (mg/L)	Concentración Laboratorio (mg/L)	Carga del sensor (kg/15min)	Carga del laboratorio (kg/15min)
06/9 10:30	0.11	1.12	0.90	0.11	0.09
06/9 10:45	0.11	1.10		0.11	0.09
06/9 11:00	0.11	1.11		0.11	0.09
06/9 11:15	0.11	1.10		0.11	0.09
10/9 08:30	5.41	4.60		22.39	19.54
10/9 08:45	5.44	4.54		22.21	19.69
10/9 09:00	5.52	4.44		22.07	20.04
10/9 09:15	5.61	4.32	4.04	21.80	20.39

En la Figura 11 se puede observar la comparación de cargas y concentraciones correspondientes al evento del 6 al 21 de septiembre (Cuadro 9). Se observa las cargas y concentraciones del sensor son mayores que las medidas en laboratorio. Se puede apreciar que en el pico del evento y en adelante las cargas se encuentran en el mismo nivel.

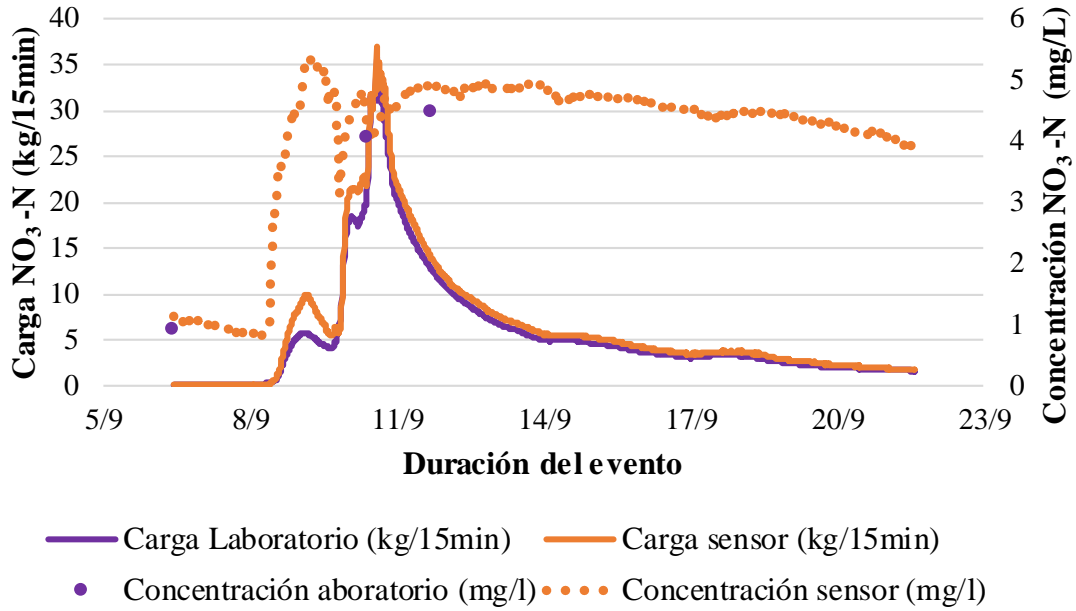


Figura 11. Comparación concentraciones y cargas (evento 6-21 de septiembre, 2016).

El caudal del evento llegó a 9.9 m³/s, esto se puede apreciar en la Figura 12. Se observan varias crecientes a lo largo de la subida del caudal en el evento. Después del pico máximo del caudal aún se puede observar que las cargas y las concentraciones son altas a pesar de que el hidrograma ya haya vuelto a flujo base. En este caso en la Figura 11 se observa que desde el inicio las concentraciones van aumentando y se mantienen casi constante hasta el final del evento.

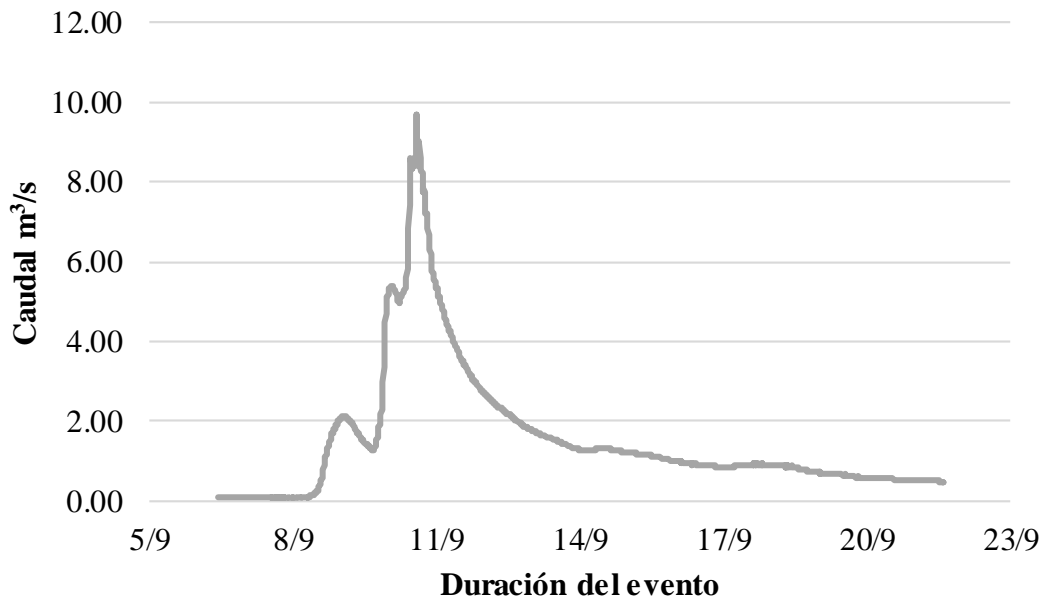


Figura 12. Caudal (evento 6-21 de septiembre, 2016).

Por otra parte, en la evaluación de los eventos se puede notar que existe una mayor similitud en las cargas cuando el pico del evento comienza a descender. Dependiendo de la magnitud del evento puede transcurrir algún tiempo hasta que las cargas sean las mismas. En la Figura 13 se puede observar un gráfico de frecuencias de los eventos de precipitación y las horas a las que se dio la similitud de cargas.

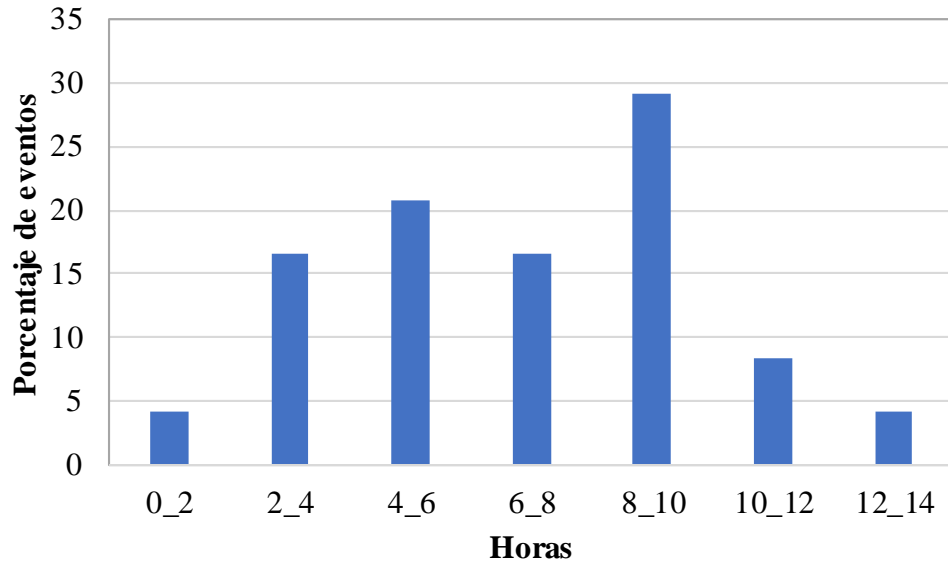


Figura 13. Distribución de las horas a las que se suscitaron las similitudes de cargas durante los eventos

4. CONCLUSIONES

- El método del sensor para medición de nitratos puede sustituir al método químico, pues no existe diferencias estadísticas entre ellos y permite continuidad y fácil acceso a la información. La consistencia entre los resultados de ambos métodos es mayor en concentraciones bajas de nitratos que durante escorrentía y caudales elevados.
- El sensor permitió obtener mediciones continuas en el tiempo sin necesidad de extrapolar y esto facilita la estimación de cargas; sin embargo, al compararse con los resultados de laboratorio, el sensor puede sobreestimar las cargas especialmente en los picos de los eventos de escorrentía.

5. RECOMENDACIONES

- Hacer pruebas de medición cambiando la altura a la que se encuentra el sensor en la columna de agua del río para conocer las implicaciones que tiene la ubicación estática de este, en comparación con la muestra compuesta de la columna de agua que se toma para el laboratorio.
- Comparar de manera frecuente los datos del sensor con los del laboratorio y verificar consistencia entre los resultados. Esto permitirá verificar el estado del sensor o los controles de calidad de los métodos de laboratorio.
- Realizar una comparación similar en otros ríos donde existan muestreos constantes y que también existan sensores del USGS para de esta manera corroborar la calidad de datos que se tiene en la base de datos que ofrece el portal en línea.
- Evaluar con mayor detalle el momento a la que se debería realizar el muestreo para tener una mayor similitud entre datos del laboratorio y datos del sensor.

6. LITERATURA CITADA

- Balzarini, M., L., G., Tablada, M., Casanoves, F., Rienzo, J. D., & Robledo, C. (2008). *Infostat. Manual del Usuario*. Córdoba, Argentina: Editorial Brujas.
- Blaen, P. J., Khamis, K., Lloyd, C. E., Bradley, C., Hannah, D., & Krause, S. (2016). Real-time monitoring of nutrients and dissolved organic matter in rivers: Capturing event dynamics, technological opportunities and future directions. *Science of The Total Environment*, 569-570, 647-660. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.06.116
- Boëne, W., Desmet, N., Looy, S. V., & Seuntjens, P. (2014). Use of online water quality monitoring for assessing the effects of WWTP overflows in rivers. *Royal Society of Chemistry*, 16, 1510-1518. doi:10.1039/C3EM00449J
- Bowes, M. J., Jarvie, H. P., Naden, P. S., Old, G. H., Scarlett, P. M., Roberts, C., . . . Collins, A. L. (2014). Identifying priorities for nutrient mitigation using river concentration–flow relationships: The Thames basin, UK. *Journal of Hydrology*, 517, 1-12. doi:10.1016/j.jhydrol.2014.03.063
- Carreón, T. E., Díaz, J. E., & López, E. (2013). Evaluación de la calidad del agua en la laguna de Yuriria, Guanajuato, México, mediante técnicas multivariadas: un análisis de valoración para dos épocas 2005, 2009-2010. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 29 (3), 147-163.
- Council on Best Management Practices (CBMP). (2017). *Illinois Council on Best Management Practices*. Recuperado de Salt Fork Vermilion River: [http://illinoiscbmp.com/Watersheds/Salt-Fork-Vermilion-River-\(Wabash-Basin\)/](http://illinoiscbmp.com/Watersheds/Salt-Fork-Vermilion-River-(Wabash-Basin)/)
- Delbene, L. (2018). *Eutrofización del Río Santa Lucía: Dinámica de nutrientes asociada régimen hidrológico ya la intensificación productiva* (Tesis de Maestría). Universidad de la República, Montevideo.
- Dietrichson, A. (2019). *Métodos Cuantitativos*. San Martín: Universidad Nacional San Martín .
- Environmental Protection Agency. (2007). *Hypoxia in the Northern Gulf of Mexico*. Washington D.C.: EPA.
- Environmental Protection Agency Illinois. (2020). *Illinois Environmental Protection Agency*. Recuperado de River and stream: <https://www2.illinois.gov/epa/topics/water-quality/monitoring/Pages/river-and-stream.aspx>
- Gentry, L., David, M., T.V, R., Mitchell, C., & Starks, K. (2007). Phosphorus transport pathways to streams in tile-drained agricultural watershed. *Journal of Environmental Quality*, 36(2), 408-415.
- GreenFacts. (2020). *Green Facts*. Recuperado de Carga de nutrientes: <https://www.greenfacts.org/es/glosario/abc/carga-nutrientes.htm#:~:text=Definici%C3%B3n%3A,un%20per%C3%ADodo%20de%20tiempo%20concreto.>
- Guacho, C. (2019). *Análisis del flujo y remoción de nitratos en dos sistemas de drenaje subsuperficial con biorreactores de astilla de madera en el centro de Illinois* (Tesis de pregrado). Escuela Agrícola Panamericana, Valle del Yeguaré.
- HACH. (2000). *Manual de análisis de agua*. Loveland, EE.UU: HACH company.
- HACH. (2020). *Nitratax plus sc Sensor, 5 mm path length with automatic cleaning*. Recuperado de Nitratax plus sc Sensor, 5 mm path length with automatic cleaning:

- <https://www.hach.com/nitratax-plus-sc-sensor-5-mm-path-length-with-automatic-cleaning/product-details?id=7640095063>
- Kalita, P. K., Cooke, R. A., Anderson, S. M., Hirschi, M. C., & Mitchell, J. K. (2007). Subsurface drainage and water quality: The Illinois experience. *Transactions of the ASABE*, 50(5), 1651-1656.
- Lassaletta, L., García-Gómez, H., Benjamín, G., & Rovira, J. (2009). Agriculture-induced increase in nitrate concentrations in stream waters of a large Mediterranean catchment over 25 years (1981–2005). *Science of the Total Environment*, 407(23), 6034-6043. doi:10.1016/j.scitotenv.2009.08.002
- Moody, J. (2019, September 19). *NEWS Illinois State University*. Recuperado de Revolutionizing how farmers fertilize: <https://news.illinoisstate.edu/2019/09/revolutionizing-how-farmers-fertilize/>
- Pellerin, B. A., Bergamaschi, B. A., Gilliom, R. J., Crawford, C. G., Saraceno, J., Frederick, C. P., & Murphy, J. C. (2014). Mississippi River nitrate loads from high frequency sensor measurements and regression-based load estimation. *Environmental Science & Technology*, 48(21), 12612-12619. doi:10.1021/es504029c
- Pellerin, B. A., Downing, B. D., Kendall, C., Dahlgren, R. A., Kraus, T. E., Saraceno, J., . . . Bergamaschi, B. A. (2009). Assessing the sources and magnitude of diurnal nitrate variability in the San Joaquin River (California) with an in situ optical nitrate sensor and dual nitrate isotopes. *Freshwater Biology*, 54(2), 376-387. doi:10.1111/j.1365-2427.2008.02111.x
- Pellerin, B. A., Saraceno, J. F., Shanley, J. B., Sebestyen, S. D., Aiken, G. R., Wollheim, W. M., & Bergamaschi, B. A. (2012). Taking the pulse of snowmelt: in situ sensors reveal seasonal, event and diurnal patterns of nitrate and dissolved organic matter variability in an upland forest stream. *Biogeochemistry*, 108(1-3), 183-198. doi:10.1007/s10533-011-9589-8
- Royer, T. V., Tank, J. L., & David, M. B. (2004). Transport and Fate of Nitrate in Headwater Agricultural Streams in Illinois. *Journal of environmental quality*, 1296-1304. doi:10.2134/jeq2004.1296
- Rügner, H., Schwientek, M., Beckingham, B., Kuch, B., & Grathwohl, P. (2013). Turbidity as a proxy for total suspended solids (TSS) and particle facilitated pollutant transport in catchments. *Environmental Earth Sciences*, 69(2), 373-380. doi:10.1007/s12665-013-2307-1
- Schilling, K. E., Kim, S.-W., & Jones, C. S. (2017). Use of water quality surrogates to estimate total phosphorus concentrations in Iowa river. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 12, 111-121. doi:10.1016/j.ejrh.2017.04.006
- Smith, V., & Schindler, D. (2009). Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology and Evolution*, 24(4), 201-207. doi:10.1016/j.tree.2008.11.009
- Stanley, M. A., Maxwell, J., Forrestal, M., Doherty, A. P., MacCraith, B. D., Diamond, D., & Vos, J. G. (1994). Comparison of the analytical capabilities of an amperometric and an optical sensor for the determination of nitrate in river and well water. *Analytica chimica acta*, 299(1), 81-90. doi:10.1016/0003-2670(94)00328-9
- United State Department of Agriculture. ((2017). *United State Department of Agriculture*. Recuperado de Climate Hubs: <https://www.climatehubs.usda.gov/hubs/midwest/topic/agriculture-midwest>
- United State Department of Agriculture. (2020). *United State Department of Agriculture*. Recuperado de Science for changing world: <https://waterdata.usgs.gov/nwis/rt>

- United State Department of Agriculture. (2020). *United State Department of Agriculture*. Recuperado de What is a rating curve?: https://www.usgs.gov/faqs/what-a-rating-curve-why-does-it-change-over-time?qt-news_science_products=0#qt-news_science_products
- United State Geological Survey. (2020). *USGS*. Recuperado de What is a rating curve? Why does it change over time?: https://www.usgs.gov/faqs/what-a-rating-curve-why-does-it-change-over-time?qt-news_science_products=0#qt-news_science_products
- United State Geological Survey. (2020, 05 22). *USGS Science for changing worl*. Recuperado de Current water data por the nation: <https://waterdata.usgs.gov/nwis/rt>
- University of Illinois Extension. (2017). *University of Illinois Extension*. Recuperado de Bioreactores, control de la napa freática y calidad del agua. : <https://web.extension.illinois.edu/bioreactors/history.cfm?lang=es>

7. ANEXOS

Anexo 1. Resumen de comparación de datos de laboratorio y sensor

Fecha y hora de muestreo	Medición sensor (mg/L)	Medición Laboratorio (mg/L)
28/5/2013 11:15	8.86	8.71
29/7/2013 10:15	0.55	0.35
23/9/2013 10:15	0.01	0.05
19/11/2013 16:45	0.01	0.05
28/4/2014 10:00	3.58	3.15
30/6/2014 10:15	8.12	6.40
25/8/2014 14:45	0.26	0.10
16/10/2014 10:45	6.36	5.95
15/12/2014 10:30	6.22	5.92
31/5/2015 09:45	18.50	17.41
27/7/2015 09:00	6.08	5.86
28/9/2015 15:30	3.84	3.43
28/11/2015 09:00	8.17	8.16
31/3/2016 11:45	1.54	10.15
24/5/2016 07:45	7.14	7.07
26/7/2016 17:15	3.78	2.29
26/9/2016 16:00	3.37	2.66
29/11/2016 10:45	8.68	7.37
31/3/2017 06:15	8.92	8.13
31/5/2017 16:30	7.93	7.96
25/7/2017 09:00	0.63	0.05
29/3/2018 08:00	9.44	10.47
28/5/2018 12:00	5.77	5.61
30/7/2018 11:45	0.36	0.33
24/9/2018 11:15	2.60	2.33
12/11/2018 09:15	4.70	4.33
31/3/2019 09:15	5.70	4.38
27/5/2019 10:00	5.00	6.88
29/7/2019 14:00	0.40	0.05
30/9/2019 08:15	0.70	0.50
25/11/2019 10:00	0.40	0.32

Anexo 2. Resumen de los eventos estudiados

N°	Fecha inicial	Fecha final	Descarga total (L)	Descarga total (m³)
1	9/6/2014 12:45	16/6/2014 10:45	1,480,654,778	1,480,655
2	23/6/2014 19:15	30/6/2014 10:15	2,648,889,504	2,648,890
3	30/6/2014 10:15	7/7/2014 10:45	1,498,163,084	1,498,163
4	7/7/2014 10:15	21/7/2014 10:00	1,680,574,150	1,680,574
5	7/7/2015 10:45	14/7/2015 09:45	5,395,473,827	5,395,474
6	8/9/2015 11:15	21/9/2015 10:00	2,232,175,759	2,232,176
7	28/3/2016 17:15	4/4/2016 14:15	2,478,888,182	2,478,888
8	4/4/2016 14:15	12/4/2016 14:00	1,351,072,923	1,351,073
9	25/4/2016 14:30	5/5/2016 09:15	1,163,785,017	1,163,785
10	16/8/2016 15:45	23/8/2016 15:15	1,622,029,381	1,622,029
11	6/9/2016 10:30	21/9/2016 14:15	38,371,134,375	38,371,134
12	2/4/2017 11:45	10/4/2017 15:00	2,296,959,805	2,296,960
13	26/4/2017 17:00	4/5/2017 11:15	4,699,675,387	4,699,675
14	2/5/2017 17:45	9/5/2017 00:30	3,896,054,325	3,896,054
15	25/3/2018 14:15	29/3/2018 08:00	3,247,380,498	3,247,381
16	2/4/2018 17:00	9/4/2018 12:15	1,500,849,220	1,500,849
17	9/4/2018 12:15	23/4/2018 11:45	2,233,190,833	2,233,191
18	10/6/2018 17:15	12/6/2018 11:15	1,797,213,620	1,797,214
19	18/6/2018 11:15	25/6/2018 10:45	2,135,618,342	2,135,618
20	4/9/2018 10:45	10/9/2018 08:00	2,248,627,578	2,248,628
21	6/3/2019 10:45	14/3/2019 13:15	1,926,044,936	1,926,045
22	29/3/2019 11:15	3/4/2019 11:45	2,737,819,976	2,737,820
23	29/4/2019 12:45	7/5/2019 08:15	2,571,404,417	2,571,404
24	7/5/2019 08:15	13/5/2019 12:45	1,375,987,218	1,375,987