

APLICACIONES DE TECNICAS MULTIVARIANTES A DATOS FISICO-QUIMICOS DEL AGUA EN UN CICLO ESTACIONAL. CABECERA DEL RIO ESLA. LEON.

T. Zuazúa Miaja, I. Navascués y Gasca, E. Alonso Herrero

Dpto. de Ecología. Facultad de Biología. Universidad de León.

Palabras clave: Multivariate analysis, physico-chemical analysis, river, flow, annual cycle.

ABSTRACT

MULTIVARIATE ANALYSIS APPLIED TO PHYSICO-CHEMICAL DATA OF WATER DURING AN ANNUAL PERIOD AT THE UPPER END OF ESLA RIVER. LEON.

The general aim of this paper is the study of the physico-chemical changes that will happen after the Remolina dam is closed. In this first part, we show the results of an annual period, on natural conditions at the upper end of the Esla river. Alkalinity, pH, air and water temperature, ammonium, nitrate, nitrite, sulfate, phosphate, fluoride, chloride, silica, calcium, total hardness, turbidity, pigments and chlorophylls, have been analysed. The principal components analysis made upon the data obtained show a seasonal cycle, winter and spring showing respectively a very defined characteristics, whereas summer and autumn show common properties. Subsequently a Canonical Correlation Analysis between the pigments and the other variables (except the air temperature) was carried out. Correlations between the river flow and the rest of variables were also studied.

INTRODUCCION

El objetivo general de nuestro trabajo es estudiar las variaciones físico-químicas que sufre el río Esla, en su cabecera, debido al futuro cierre de la presa de la Remolina, (pantano de Riaño), por medio de la comparación de análisis efectuados de forma sistemática, antes y después del embalsado.

En el presente trabajo ofrecemos los resultados de los análisis realizados, a lo largo de un ciclo anual, previo al cierre, en un mismo punto de la cabecera del río Esla. El objetivo central se podrá cumplir cuando la presa se cierre, pues será cuando podamos estudiar las diferencias que se produzcan.

La superficie drenada por el río Esla en el punto de muestreo es de 593,32 Km.², recogiendo las aguas de los dos brazos del Esla que discurren por las comarcas de Tierra de la Reina y Valdeburón.

Los materiales geológicos de la cuenca son paleozoicos, principalmente calizas, pizarras y areniscas del Carbonífero. La cuenca de Tierra de la Reina es preferentemente silíceo, con pequeños afloramientos calcáreos; es digno de señalar la existencia de un pequeño manantial de aguas sulfurosas (SH₂) en las cer-

cañas del pueblo de Llánaves, a 32,6 Km. del punto de muestreo, que dado su pequeño caudal y la distancia no debería influir en las concentraciones químicas analizadas.

La cuenca de Valdeburón-Oza, es de carácter principalmente calcareo, con gran cantidad de aportes de agua de manantiales kársticos (macizos de Mampodre, Yordas, Las Pintas y Pico Ten).

El caudal medio de este río en el puente de Bachende es de 20,4 m.³/sg. La precipitación media anual es de 1266,4 mm. en Riaño y el gradiente del perfil del río en dicho punto de muestreo es de 0,0028.

MATERIAL Y METODOS.

El punto de muestreo se eligió a unos 50 m. de la presa de la Remolina y en él se tomaron muestras de agua sistemáticas cada 15 días, durante 13 meses consecutivos.

En el mismo punto de muestreo, y a lo largo de todo el ciclo, se ha tomado la temperatura del aire a la sombra y la temperatura del agua con un termómetro de mercurio; el pH se midió con el pH 56, y la

concentración de O_2 con el OXI 57, ambos aparatos de la casa W.T.W. Así mismo se cogía una muestra de agua en un bidón de plástico de paredes oscuras y de cierre hermético, en el que se trasladaba al laboratorio y se analizaba a las pocas horas de recogida. La toma de las muestras se realizaba sobre las 12 h. del mediodía.

Una vez en el laboratorio, con el maletín de la casa HACH, se procedía a realizar las siguientes determinaciones: Alcalinidad, Calcio, Dureza total, Fosfatos, Sulfatos, Fluoruros, Cloruros, Sílice, Nitratos, Nitritos, Amonio y Turbidez.

Los análisis químicos se realizaron por duplicado y los valores que se tomaron para cada muestra fueron la media aritmética de los valores obtenidos en las 2 submuestras analizadas. Los valores mensuales que se consideran son, a su vez, la media aritmética de los valores de las dos muestras tomadas en cada mes.

Para estudiar la presencia de pigmentos se filtraban 5 litros de agua de la muestra con papel de filtro Albert 305, que una vez troceado se introducía en un vaso de cierre hermético, con 50 ml. de metanol, que se colocaba en un frigorífico. Después de 24 h. de maceración se procedía a la lectura del extracto, previamente filtrado, en un espectrofotómetro BEKMAN mod. 25 y con cubetas de cuarzo, a las longitudes de onda de 430,480, 570,630,645 y 665 nm.

Para el tratamiento de los datos obtenidos en los distintos muestreos se les ha aplicado:

- Un análisis de Componentes Principales (ACOPRI), previa transformación logarítmica ($\ln X + 0,001$) de los valores originales (Excepto el pH).

- Un análisis de Correlaciones Canónicas (ACOCA) entre los pigmentos y las otras variables estudiadas, excepto la Temperatura del aire (Mallo, F., 1984).

El ACOCA es un método de análisis multivariante, desarrollado por Hotelling en 1936, que estudia las correlaciones existentes entre dos conjuntos de variables dados, a través de unas nuevas variables denominadas «variables canónicas») y que se expresan como combinaciones lineales de las variables originales.

Al coeficiente de correlación entre las variables canónicas se le denomina «coeficiente de correlación canónica» y tiene el mismo significado que el coeficiente de correlación lineal.

El ACOCA además de obtener el coeficiente de correlación y las ecuaciones de las variables canónicas nos da la contribución de cada variable original a la relación canónica obtenida. Asimismo le acompañan una serie de test que nos indican la fiabilidad del análisis realizado.

El objetivo de aplicar este análisis a los datos obtenidos en nuestro muestreo fue el ver cuáles eran de las variables físico-químicas analizadas las que con-

	Fosfatos	Sulfatos	Fluoruros	Cloruros	Nitratos	Nitritos	Amonio	Sílice	Alcalinidad	Dureza total	Calcio	pH	Oxígeno	Turbidez	Temperatura agua
0,000-0,001	0,025 *	0,055 *	-0,115	-0,243	-0,631 **	-0,023	0,393 *	-0,460 *	-0,437 *	-0,376 *	-0,674 **	-0,078 **	0,081	0,664 **	-0,795 **
0,002-0,003	0,076 *	0,155 *	0,058	0,277	0,128 *	0,01	0,07	0,776 *	0,624 *	0,31	0,75 *	0,01	0,18	0,24 *	0,62
0,004-0,005	0,077 *	0,18 *	0,07	0,335 *	0,14 *	0,01	0,06	0,7 *	0,636 *	0,265	1,822 **	0,3	1,3	0,9	0,34

Tabla 1.-Coeficientes de correlación entre el caudal medio mensual y las variables analizadas junto con la media mensual de cada una de ellas y su desviación estandar.

(* $p < 0.05$: ** $p < 0.01$).

Correlation coefficients between the monthly mean of the river flow and the analysed variables, also their monthly mean and their standard deviation.

(* $p < 0.05$: ** $p < 0.01$).

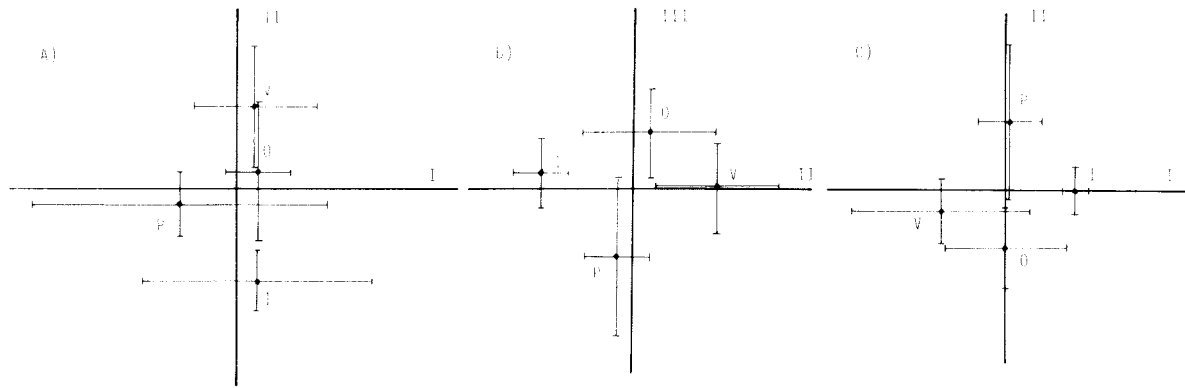


Figura 1.-Análisis de Componentes Principales: A y B considerando todas las variables estudiadas; y C sin considerar los pigmentos y la temperatura del aire.
Principal Components Analysis: A and B with all the studied variables and C without the pigments, chlorophylls and air temperature.

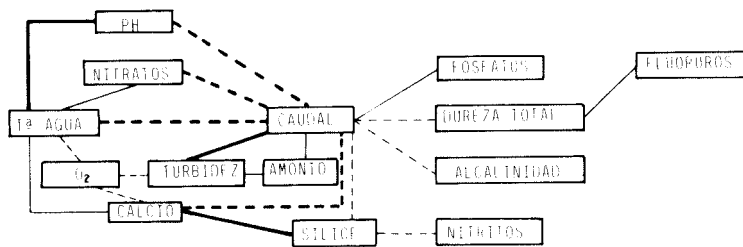


Figura 2.-Correlaciones parciales entre todas las variables estudiadas: --- $p < 0,01$; — $p < 0,05$ (Trazo continuo correlación directa y trazo discontinuo, correlación inversa).
Partial correlations between all the studied variables: --- $p < 0,01$; — $p < 0,05$ (Continuous line, direct correlation. discontinuous line, inverse correlation).

tribuyen de forma más importante en la productividad en el punto de muestreo analizado.

Se hace también un estudio de la correlación entre las variables estudiadas y las medias mensuales de aforo, caudales conocidos desde el año 1943 a 1960 (M.O.P.U. 1966).

RESULTADOS

De la matriz de correlación lineal del ACOPRI se observa que los mayores valores encontrados, positivos, corresponden a la temperatura del agua y el pH, y al calcio y a la sílice. Con coeficientes de correlación menores está la temperatura del agua y los nitratos en relación directa y la temperatura del agua y el oxígeno, en relación inversa. Con coeficientes de correlación bajos, también mantienen una relación directa la dureza total y los fluoruros, y la relación es inversa en el caso de la sílice y los nitritos.

En la figura 2, se representan las correlaciones obtenidas entre las variables estudiadas (incluido el caudal), y cuyo coeficiente de correlación es significativo por lo menos para $p < 0,05$.

El resultado del Análisis en Componentes Principales dio una varianza acumulada del 54,022% para las tres primeras componentes. Si analizamos cada una de las componentes por separado, observamos que la 1 (25,42% de varianza) queda definida en su parte positiva por los valores más altos de los pigmentos, tanto en las lecturas en las que absorben todos los pigmentos, como en aquellas en las que absorben las clorofilas; y en menor medida por los nitratos y la alcalinidad. La parte negativa de esta componente queda definida por los fluoruros y los fosfatos.

Si se observan los centros de gravedad de las coordenadas de cada estación, los valores que toman son muy semejantes para el verano, otoño e invierno, mientras que la primavera tiene los valores más bajos de pigmentos, nitritos y alcalinidad y los más altos de

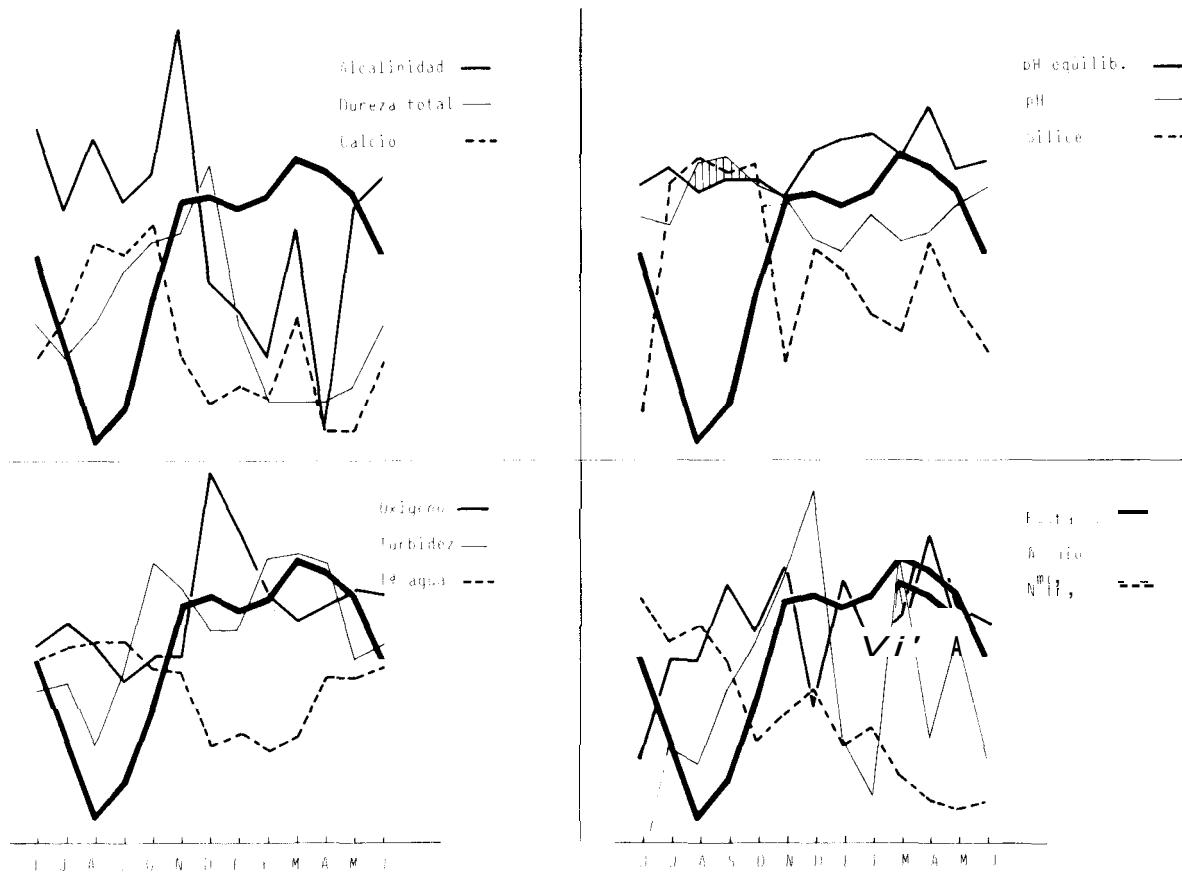


Figura 3.—Evolución de las medias mensuales de las diferentes variables, respecto al caudal (-)
The monthly mean variations of the different variables in relation to the river flow (-).

fluoruros y fosfatos. Pero observando la variabilidad de las coordenadas respecto a su centro de gravedad, la más amplia corresponde a la primavera, seguida por el invierno, siendo el otoño el que tiene valores más estables.

La componente II, cuya varianza explicada es del 16,16% queda definida por los valores más altos de temperatura, tanto del agua como del aire, de pH, calcio y alcalinidad en la parte positiva y por una alta turbidez y concentración de sulfatos y oxígeno en la parte negativa.

Se observa que la mayor variabilidad en cuanto a esta componente la presentan el verano y el otoño, mientras que la oscilación de las coordenadas de las observaciones de la primavera y el invierno, es también menor.

Se ha tenido en cuenta también la componente III, cuya varianza explicada es del 12,44% y está definida en su parte positiva por la dureza, fluoruros, cloruros, nitritos y oxígeno disuelto, oponiéndose a los fosfatos, pigmentos totales y temperatura del aire y del agua.

Son las coordenadas de las observaciones de la primavera las que presentan mayor variabilidad respecto a esta componente.

Ante estos resultados y debido a la gran cantidad de información que absorben las variables de pigmentos (que debido a su alta correlación con la turbidez, en especial la lectura a 430 nm podría esperarse que tuvieran su origen en la disolución de pigmentos debido al arrastre por el agua), se decidió realizar otro análisis, eliminando este grupo de variables. Asimismo, también se desechó la temperatura del aire por mantener una estrecha correlación con la del agua, con el fin de eliminar información redundante.

A partir de este nuevo análisis se pudo observar que los factores de dependencia positivos que definen a la componente I son: sulfatos, cloruros, turbidez y oxígeno disuelto; y los negativos: temperatura del agua, pH, calcio y alcalinidad. Explicando dicha componente el 19,46% de la varianza.

La componente II tiene como factores de dependencia positivos más altos a los fosfatos y negativos a

la dureza total, nitritos, oxígeno disuelto, fluoruros y cloruros y con una varianza explicada del 16,36%.

Al considerar estas dos componentes conjuntamente, se observa que la estación con menor variabilidad, respecto a ambas es el invierno, que se caracteriza por bajas temperaturas, alta turbidez, oxígeno disuelto y sulfatos. La primavera tendría gran variabilidad respecto a la componente I y el verano respecto a la componente II, permaneciendo el otoño con una varianza semejante en ambas componentes.

Respecto al Análisis de Correlaciones Canónicas, en el primer grupo de variables se reunieron las que corresponden a las lecturas a diferentes longitudes de onda de los extractos de pigmentos obtenidos al filtrar el agua de las muestras. A este primer conjunto se le consideró como variables dependientes.

En el segundo grupo se reunió a las restantes variables físico-químicas analizadas, excluyendo la temperatura del aire y se consideró a este grupo como variables independientes. La denominación que se le dio a ambos conjuntos de variables fueron, respectivamente:

- Para las variables dependientes: de la X_1 , a la X_6 que corresponden con las lecturas a 430, 480, 570, 630, 645, y 665 nm.

- Para las variables independientes: de la Y_1 , a la Y_{15} , que se corresponden con temperatura del agua, oxígeno disuelto, pH, alcalinidad, nitratos, nitritos, amonio, fosfatos, sulfatos, fluoruros, cloruros, silicatos, calcio, dureza total y turbidez.

El análisis dio los siguientes resultados:

- Coeficiente de desviación vectorial: 0,00038

- Coeficiente de correlación vectorial: 0,99980

- Coeficiente de determinación general de Cramer y Nicewander: 0,61359; este coeficiente indica el tanto por ciento de la varianza de un conjunto de variables que es explicado por el otro, en este caso es 61,35%.

De los seis coeficientes de correlación canónica obtenidos, solamente el primero fue significativo para $p < 0,05$ y su valor fue 0,97569.

Las ecuaciones de las variables canónicas fueron:

$$U_1 = -0,46 X_1 - 0,76 X_2 + 0,42 X_3 - 0,01 X_4 + 0,85 X_5 - 1,49 X_6$$

$$V_1 = 1,07 Y_1 - 0,60 Y_2 - 0,64 Y_3 - 0,63 Y_4 - 0,001 Y_5 - 0,34 Y_6 + 0,06 Y_7 - 0,6 Y_8 + 0,13 Y_9 + 0,83 Y_{10} - 0,29 Y_{11} + 0,22 Y_{12} - 1,57 Y_{13} - 0,65 Y_{14} - 0,37 Y_{15}$$

A partir de los coeficientes de correlación entre el caudal medio mensual y las variables analizadas (Ta-

bla 1), y de las representaciones gráficas de los valores medios mensuales de las diferentes variables (Fig. 3) se han agrupado estas en tres bloques para su análisis. Para los valores medios mensuales del caudal (m.³/seg) se han tomado los correspondientes al periodo de 1943-1960. Aún conocidos los datos de oficio de la Comisaría de Aguas del Duero para los años 83-84 (muestreo) no se han utilizado por estar incompletos.

I.- Variables con coeficiente de correlación alto y negativo: alcalinidad, calcio, dureza total, sílice, pH, temperatura del agua y nitratos.

Alcalinidad: Presenta un coeficiente de $-0,437$. La alcalinidad TAC relacionada con la temperatura del agua nos puede servir para conocer el pH de equilibrio y CO_2 de equilibrio mediante las tablas de curvas de Tillmans y Medinger en Degremont (1963). Los valores obtenidos de pH de equilibrio, solamente son superiores al real en los meses de Agosto, Septiembre y Octubre, lo cual implica que en este periodo el agua sea «incrustante» (a la caliza), mientras que en el resto del año y la media mensual, el agua se comporte como «agresiva».

Calcio y Dureza Total: Ambas variables aparecen conio inversas al caudal con $-0,674$ y $-0,328$ de coeficientes de correlación. Los valores medios anuales se sitúan en 57,5 y 93,1 ppm, respectivamente, que indican aguas ligeramente duras y según otras clasificaciones, Nisbet, M. y Verneaux, J. (1970), serían aguas con moderada mineralización y alta productividad.

Sílice: Presenta un coeficiente con el caudal inverso de 0,48. La mayor concentración de sílice corresponde al mes de Agosto coincidiendo con el caudal mínimo, así como los mínimos de sílice corresponden con los máximos del caudal en Noviembre y Marzo, semejante pues a las variaciones del calcio, de lo cual puede deducirse una estrecha correlación con este, propiciada por el tipo de circulación de las aguas, bien subterráneas o superficiales.

pH: Presenta un valor medio de 8 con ligeras variaciones entre el intervalo 7,6 y 8,4 y coeficiente de correlación con el caudal de $-0,677$. Los valores de pH están a su vez íntimamente relacionados con otras variables como dureza total, alcalinidad, calcio, y temperatura del agua, como es lógico, ya que son inversas al caudal.

Temperatura del agua: Está en relación inversa alta con el caudal, con un coeficiente muy alto $-0,785$, como cabe esperar por su estrecha correlación con la climatología.

Nitratos: Presentan un coeficiente de correlación inverso alto de $-0,631$, así como un valor medio anual bajo de 1,23 ppm. Los nitratos parecen estar relacionados con la concentración total de sales en las épocas de estiaje.

11.—Variables con coeficiente de correlación alto y positivo: turbidez, amonio y fosfatos.

Turbidez: Los valores de turbidez (unidades FTU) están en relación directa con el caudal, siguiendo las fluctuaciones de este, y presentando un coeficiente bastante alto: 0,649.

Amonio y Fosfatos: Con coeficientes de 0,392 y 0,425. El amonio y los fosfatos presentan sus máximos coincidentes con el caudal y presumiblemente originados por las removilizaciones de la arroyada y erosión fluvial sobre el suelo y los cauces respectivamente. Los valores medios anuales son de 0,07 y 0,14 ppm, que nos indican aguas nada o muy poco eutroficadas.

III.— Variables con coeficientes de correlación bajos, positivos y negativos: oxígeno disuelto, nitritos, cloruros, fluoruros y sulfatos.

Aun presentando valores bajos, existe un claro aumento con respecto al caudal en el intervalo estiaje—primeras crecidas para los nitritos, cloruros fluoruros y sulfatos, los cuales una vez alcanzado el caudal máximo descienden en concentración.

DISCUSION

Si atendemos al resultado del primero de los análisis en Componentes Principales, en el que no se excluye ninguna de las variables, se observa al considerar las componentes I y II en conjunto (Fig. 1 A) cómo el cambio estacional sigue una trayectoria circular. En los meses de invierno los valores del caudal son los más importantes, al igual que la turbidez, el oxígeno disuelto y los sulfatos (cuyo aumento puede deberse al aporte por abonado). Todo ello concuerda con los valores más bajos de temperatura, pH, alcalinidad y calcio.

En el avance hacia la primavera se detectan cambios encaminados hacia el aumento de temperaturas, pH, alcalinidad y calcio, a la vez que aumentan los fluoruros y los fosfatos, descendiendo la cantidad de pigmentos observados. El aporte de fosfatos puede deberse a que el agua procedente del deshielo los va disolviendo a su paso.

En el verano desciende la turbidez, aumentan las temperaturas, tanto la del agua como la del aire, por lo que desciende la solubilidad del oxígeno en el agua. Otra característica peculiar del verano es que el agua se vuelve incrustante respecto a la caliza, por lo que precipita el carbonato cálcico y se registran los mayores valores de alcalinidad en esta estación.

El paso del verano al otoño viene definido por un avance hacia la parte negativa de la componente II, al igual que el paso del otoño al invierno, teniendo en esta parte del ciclo poca importancia las variables que definen la componente I. Según esto, se puede su-

poner que la componente II está definida por el caudal del río, máximo en invierno y mínimo en verano, como se ve claramente al representar los centros de gravedad de cada una de las estaciones, ya que la primavera y el otoño mantienen posiciones intermedias entre ambos.

Si consideramos en conjunto las componentes II y III (Fig. 1 B) volvemos a encontrarnos con la variación cíclica estacional. En esta última componente, el otoño es el que está más desplazado hacia el extremo más positivo, mientras que la primavera hacia el más negativo, volviendo a quedar de manifiesto la importancia de los fosfatos en esta estación.

En lo que se refiere a los resultados obtenidos con el segundo análisis en Componentes Principales en el que se excluyeron las variables de pigmentos y la temperatura del aire, podemos ver claramente de nuevo la variación cíclica estacional, al considerar conjuntamente las componentes I y II (Fig. 1 C), cosa totalmente lógica, ya que ambas componentes de este segundo análisis son totalmente comparables a las componentes II y III del primero de los análisis, pero con factores de dependencia de signo contrario. ■

Se observa que la estación con menor variabilidad respecto a ambas componentes es el invierno, que se caracteriza por bajas temperaturas y valores altos para la turbidez, el oxígeno disuelto y los sulfatos. La primavera tendría gran variabilidad respecto al caudal (componente II del 1º de los análisis y componente I del 2º); y el verano respecto a la componente definida por los fosfatos en un extremo y por la dureza total, fluoruros, cloruros, nitritos y oxígeno disuelto en el extremo contrario (componente III del 1º de los análisis y componente II del 2º). Mostrando el otoño una variabilidad semejante para ambas componentes.

A partir de las ecuaciones obtenidas por el análisis de Correlaciones Canónicas se puede deducir que la productividad en la zona de muestreo elegida está condicionada de forma positiva principalmente por la temperatura del agua (Y_1), los fluoruros (Y_2), y por la dureza total (Y_3) y de forma negativa por orden de importancia el calcio (Y_4), pH (Y_5), alcalinidad (Y_6), oxígeno disuelto (Y_7) y los fosfatos (Y_8), siendo el papel de las otras variables físico-químicas poco importante.

Si atendemos a los coeficientes de correlación obtenidos entre el caudal, cuya importancia ya ha quedado de manifiesto, y los tres grupos de variables, vemos que la clara correlación positiva con la turbidez, el anionio y los fosfatos (variables del grupo II), tiene su origen en las movilizaciones debidas a las arroyadas y a la erosión fluvial ejercida por estas sobre el suelo y los cauces.

La relación inversa del caudal con la alcalinidad, calcio, dureza total, sílice, pH, nitratos y temperatura del agua (variables del grupo I), se debe en general

tanto a la concentración de las aguas de estiaje como a la climatología (aumento en las temperaturas y descenso de las precipitaciones).

Los coeficientes de correlación del caudal con el oxígeno disuelto, nitritos, cloruros, fluoruros y sulfatos (variables del grupo III), no son significativos, lo que no implica que no existan; la falta de un limnigrafo en el punto de muestreo. impide en este caso establecer correlaciones mas claras entre estas variables y el caudal. No obstante en el intervalo «estiaje-primera crecida» se aprecia un aumento de los nitritos, cloruros, fluoruros y sulfatos, que en un principio se puede suponer que se debe a la gran presión humana que sufre el río en la época estival y al vertido de residuos ganaderos en esta misma época.

BIBLIOGRAFIA

Cuadras Avellana, C. M. (1981). *Métodos de Análisis Multivariante.* Ed. Eunibar – Editoriai Universitaria de Barcelona S.A.

Degremont, S.A.E. (1963). *Manual técnico del agua.* S.A. Española Degrémont. Bilbao.

Mayo Fernández, F. (1985). *Análisis en Componentes Principales y técnicas de análisis multivariantes afines.* Ed. Universidad de León.

M.O.P.U. (1966). *Datos interanuales. Resumen de aforos. 2-Cuenca del Duero.* Madrid.

Nisbet, M. y Verneaux, J. (1970). *Composantes chimiques des eaux courantes. Discussion et proposition de classes en tant que bases d'interpretation des analyses chimiques.* *Annl. Limnol.* 6(2): 161- 90.