



Universidad Nacional del Litoral

Facultad de Ingeniería Química

Tesis presentada para obtener el título de
Doctor en Química

MODELO DINAMICO PARA ESTIMAR LA DISTRIBUCIÓN Y
PERSISTENCIA DE MICROCISTINA – LR EN UNA CUENCA
URBANA

Tesista: Lic. en Qca Luis Alfredo Kieffer, Mag. Qca.

Directora: Dra. Argelia Lenardón

Jurados:

Dra. Leticia Rodriguez

Dr. Víctor Hugo Conzonno

Dr. Víctor Lallana

2012

Tengo un sueño

Tengo un sueño, un solo
sueño, seguir soñando.
Soñar con la libertad, soñar
con la justicia, soñar con la
igualdad y ojalá!!... ya no
tuviera necesidad de soñarlas.

Soñar a mis hijos, grandes,
sanos, felices, volando
con sus alas,
sin olvidar nunca el nido.

Soñar con el amor con
amar y ser amado
dando todo sin medirlo
recibiendo todo sin pedirlo.

Soñar con la paz en el mundo,
en mi país... en mí mismo,
y quién sabe cuál es
más difícil de alcanzar.

Soñar que mis cabellos
que ralean y se blanquean
no impidan que mi mente
y mi corazón sigan jóvenes,
y se animen a la aventura,
sigan niños y conserven la
capacidad de jugar.

Soñar que tendré la fuerza,
la voluntad y el coraje
para ayudar a concretar mis
sueños en lugar de pedir por
milagros que no merecería.

Soñar que cuando llegue al
final podré decir
que viví soñando y que
mi vida fue un sueño soñado
en una larga y plácida noche
de la eternidad.

Martin Luther King, Jr.
(1929 - 1968)

A Nella y Eduardo

A Natalia, Verónica, Silvina y Luis

A Patricia

DECLARACION DE NO PLAGIO

Declaro que en forma personal elaboré íntegramente el presente trabajo de tesis y que en él no existe plagio de ninguna naturaleza, en especial copia de otro trabajo de tesis o similar presentado por cualquier persona ante cualquier instituto educativo.

Dejo expresa constancia que las citas de otros autores han sido debidamente identificadas en el trabajo, por lo que no he asumido como propias las opiniones vertidas por terceros.

Asimismo, asumo la responsabilidad de cualquier error u omisión en el documento y soy consciente que este compromiso de no plagio de la tesis tiene connotaciones tanto éticas como legales.

Lic. Qca Luis Alfredo Kieffer, Mag. Qca.

RESUMEN

Las cianobacterias son microorganismos procariotas fotosintetizadores que poseen la habilidad de sintetizar clorofila “a” y con una gran variabilidad morfológica y estructural, debido a que han desarrollado estrategias fisiológicas y ecológicas de adaptación a diferentes condiciones ambientales (Walsby, 1987; Houmar, 1994; Mann, 1994; Whitton y Potts, 2000). Esto les permite poseer una distribución cosmopolita (Sinha y Hader, 2008) dado que se encuentran en estuarios, ríos, embalses y lagos desde el trópico hasta las regiones árticas y antárticas.

Las floraciones masivas de las algas verde – azuladas producen muchos efectos secundarios sobre los sistemas acuáticos (Vela et al., 2007), entre los que se destaca su capacidad de sintetizar compuestos que poseen propiedades tóxicas para muchos organismos, incluidos los humanos (Figueiredo et al., 2004). Estas toxinas son eventualmente liberadas a las aguas circundantes, en la etapa de senescencia celular (Park et al., 1980; Sivonen y Jones, 1999).

Los principales modelos de las cianotoxinas se basan en la relación entre sus concentraciones y las de los organismos productores. Es así que se encuentran modelos de correlación simple entre la producción de microcistinas y las divisiones celulares (Orr y Jones, 1998; Jahnichen et al., 2001); ecuaciones diferenciales que relacionan crecimiento y producción de toxinas (Belov, 1998; Jahnichen et al., 2008); regresión no lineal entre concentraciones de microcistinas y los parámetros fisicoquímicos de los cuerpos de agua (Gram et al., 2004); o los más avanzados modelos utilizando algoritmos genéticos y redes neuronales (Kurmayer et al., 2002; Chan et al., 2007).

El objetivo de esta Tesis fue desarrollar un modelo de pronóstico simple, a fin de poder predecir las probables concentraciones de microcistina-LR que caben esperar en un lago eutrófico o hipereutrófico. Con ese fin se desarrolló en primer lugar un modelo de redes neuronales (por ser una de las herramientas explicativas más potentes con que se cuenta a la fecha) y en segundo término un modelo dinámico (que consta de tres submodelos) que utiliza como variables principales a la temperatura y la radiación incidente.

Esta Tesis consta de nueve capítulos y un Anexo:

Capítulo 1: se trata de un capítulo con conceptos básicos, donde se introducen los conceptos de fugacidad, capacidad de fugacidad y constantes de distribución, utilizados luego en el modelo dinámico

Capítulo 2: describe los conceptos fundamentales de las redes neuronales artificiales y el modelo desarrollado en esta Tesis

Capítulo 3: se explicita el primer submodelo necesario para la prognosis. Se trata del que calcula la radiación diaria sobre un cuerpo de agua, a partir de datos con la ubicación geográfica del mismo. Se analizan las herramientas a utilizar para elegir entre un modelo mono o multicapa.

Capítulo 4: se presenta el modelo de cianobacterias desarrollado y la generación por las mismas de microcistina-LR

Capítulo 5: se desarrolla el submodelo de fugacidad, que permite conocer la distribución de microcistina en tres fases diferentes (agua, sedimentos y aire)

Capítulo 6: se describen los trabajos realizados en campo y laboratorio, así como los resultados obtenidos

Capítulo 7: se discuten los resultados de la aplicación de las redes neuronales y el modelo dinámico

Capítulo 8: se presentan las conclusiones

Capítulo 9: se detalla la bibliografía consultada para la elaboración de ésta Tesis

Anexo: se describen los programas desarrollados y utilizados en la Tesis.

1.- CONCEPTOS BASICOS

	Página N°
1.- Potencial químico	1-2
2.- Fuerza motriz química	1-4
3.- Fugacidad	1-5
4.- Coeficientes de partición – Capacidad de fugacidad	1-6
5.- Cálculo de capacidades de fugacidad	1-8
5.1.- Capacidad de fugacidad en aire	1-9
5.2.- Capacidad de fugacidad en agua	1-10
5.3.- Capacidad de fugacidad para compuestos sorbidos	1-14
5.4.- Capacidad de fugacidad en fase octanol	1-15

1.- Potencial químico

Sea un sistema químico conformado por N componentes. Para el mismo, Gibbs definió la “energía libre total promedio” de dicho sistema como:

$$G(P, T, n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (1.1)$$

donde n_i representa el número de moles del componente i , y μ_i el potencial químico de dicho componente, es decir:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad \forall j \neq i \quad (1.2)$$

Luego el potencial químico indica el cambio de energía libre del sistema al variar la cantidad del compuesto i , manteniendo la temperatura, la presión y el resto de los componentes constantes.

Utilizando las relaciones de Gibbs (para las propiedades termodinámicas), se encuentra que:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i \quad (1.3)$$

donde la barra superior indica propiedad molar parcial.

A temperatura constante, el cambio de energía libre se reduce a:

$$dG_T = [V dP]_T \quad (1.4)$$

La ley de los gases ideales establece que:

$$PV = nRT \quad (1.5)$$

donde n es el número de moles del gas, R la constante universal de los gases, V el volumen del sistema y T la temperatura del mismo. Sustituyendo (1.5) en 1.(4):

$$dG_T = \left[nRT \frac{dP}{P} \right]_T \quad (1.6)$$

y derivando respecto al número de moles:

$$\left[\frac{dG}{dn} \right]_T = \left[RT \frac{dP}{P} \right]_T = [RT d \ln P]_T = d\mu_T \quad (1.7)$$

En la ecuación (1.7), μ es el potencial químico de un gas ideal puro. La presión P es entonces una medida intensiva de la energía libre asociada con cada mol de gas ideal en el sistema.

Los valores de μ pueden expresarse en varias escalas. En unidades coherentes con el S.I., Wiberg (1972) propuso utilizar el Gibbs (G) en honor a Josiah W Gibbs (1839 – 1903), quien fue el primero en introducir el concepto de potencial químico. Sin embargo, debido a los valores que toma para las sustancias naturales, es más práctico utilizar los kilo-Gibbs (kG).

Respecto a los estados de referencia (indicados con μ^0 o μ^f) para las medidas de diferencias de potencial, se tiene:

$$\mu^0 (\text{elemento}) = 0; \quad (1.8)$$

$$\mu^0 (\text{compuesto puro}) = \mu^0 (p^0, T^0) \quad (1.9)$$

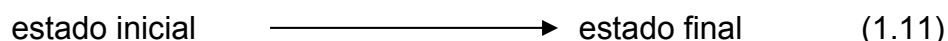
$$\mu^0 (\text{sustancias en solución}) = \mu^0 (p^0, T^0, c^0) \quad (1.10)$$

donde p^0 , T^0 y c^0 se conocen como presión, temperatura y composición normales tal que $p^0 = 101 \text{ kPa}$; $T^0 = 298,15 \text{ K}$ y $c^0 = 1 \text{ kmol/m}^3$. Como ejemplo de valores de μ^0 se tiene: $\mu^0_{\text{agua líquida}} = -237 \text{ kG}$; $\mu^0_{\text{benceno líquido}} = 125 \text{ kG}$; $\mu^0_{\text{carbono grafito}} = 0$; $\mu^0_{\text{azúcar en agua}} = -1565 \text{ kG}$.

Siempre que la temperatura no varíe en $\pm 10 \text{ K}$ y tanto la presión como la concentración no lo hagan en más de una potencia de 10, los cambios de potencial químico serán del orden de $\pm 6 \text{ kG}$.

2.- Fuerza motriz química

La mayor utilidad de los potenciales químicos es la de permitir predecir si una reacción o proceso químico sucederá espontáneamente o no (Schwarzenbach et al., 2003). Sean dos estados de un sistema químico (estado 1 = estado inicial; estado 2 = estado final):



dicho cambio se dará en forma espontánea si:

$$\sum_{\text{estado inicial}} \mu_j - \sum_{\text{estado final}} \mu_k > 0 \quad (1.12)$$

Es decir que para conocer si el cambio sucederá o no, más que los niveles de cada potencial químico por sí mismo, lo que interesa es la diferencia de las sumatorias de los potenciales en los estados inicial y final. Esto llevó a la necesidad de introducir a

dicha diferencia como una cantidad independiente: la “fuerza motriz química” (F.M.Q.) del proceso (reacción, transformación, redistribución, etc).

$$F.M.Q. = \sum_{\text{estado inicial}} \mu_j - \sum_{\text{estado final}} \mu_k \quad (1.13)$$

3.- Fugacidad

Si en lugar de un gas ideal se tiene una mezcla de gases ideales, a temperatura constante, cada uno de ellos cumplirá con la ecuación (1.7):

$$(d\mu_i)_T = (RT d \ln p_i)_T = \left(RT \frac{dp_i}{p_i} \right)_T \quad (1.14)$$

con p_i siendo la presión parcial del gas i en la mezcla de gases. Definiendo una presión estándar para dicho gas (p_i^0), se puede integrar la ecuación (1.14) tal que:

$$\int_{\mu_i^0}^{\mu_i} d\mu_i = RT \int_{p_i^0}^{p_i} \frac{dp_i}{p_i} \quad (1.15)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left[\frac{p_i}{p_i^0} \right] \quad (1.16)$$

Si en lugar de un gas ideal se tiene un gas real, la interacción entre las moléculas del gas deja de ser despreciable. La presión real del gas se conoce como “fugacidad” y diferirá de la presión parcial del gas ideal en un factor φ_i (el “coeficiente de fugacidad”):

$$f_i = \varphi_i p_i \quad (1.17)$$

con lo cual la ecuación (1.16) para el caso de un gas real será:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left[\frac{f_i}{p_i^0} \right] \quad (1.18)$$

Luego si

$$\mu_i = \mu_i^0 \Rightarrow f_i = f_i^0 = p_i^0 \quad (1.19)$$

4.- Coeficientes de partición – Capacidad de fugacidad

Desde el punto de vista ambiental, generalmente se denomina a cada fase diferente como un “compartimiento”. Así se tienen los compartimientos agua, aire, suelo, sedimentos, biota, etc.

El coeficiente de partición $K_i^{\alpha\beta}$, se define como el cociente de las concentraciones en equilibrio del compuesto químico i en los compartimientos α y β (McCall et al., 1983):

$$K_i^{\alpha\beta} = \frac{C_i^\alpha}{C_i^\beta} \quad (1.20)$$

Generalizando la ecuación (1.18) para un compuesto i en un compartimiento α , se tendrá:

$${}^\alpha \mu_i = {}^\alpha \mu_i^0 + RT \ln \left[\frac{f_i^\alpha}{f_i^0} \right] \quad (1.21)$$

La condición termodinámica de equilibrio para el compuesto i , en diversos compartimientos ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \dots$), es que su potencial químico sea similar en todos ellos (Thibodeaux, 1996), lo que equivale a decir que las fugacidades del compuesto i en cada fase deben ser iguales:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i^\gamma = \dots \quad (1.22)$$

La fugacidad del compuesto i puede escribirse como (independiente del compartimiento):

$$f_i = x_i \varphi_i f_i^0 \quad (1.23)$$

donde x_i es la fracción molar del compuesto i , φ_i es el coeficiente de fugacidad y f_i^0 es la fugacidad de referencia. Reescribiendo la ecuación (1.23) en términos de la concentración molar, se tiene:

$$f_i = \left(\frac{C_i}{\rho_m^{comp}} \right) \varphi_i f_i^0 \quad (1.24)$$

donde C_i es la concentración molar del compuesto i y ρ_m^{comp} es la densidad molar del compartimiento ambiental. Reordenando la ec. (1.24), se tiene:

$$f_i = \left(\frac{\varphi_i f_i^0}{\rho_m^{comp}} \right) C_i = \frac{C_i}{Z_i} \quad (1.25)$$

La nueva variable Z_i se conoce como “capacidad de fugacidad” (Mackay y Paterson, 1981), y tiene unidades de concentración molar sobre presión, por ejemplo mol/(m³ Pa). De acuerdo a Mackay y Paterson (1982) la ecuación (1.25) no implica que C y f estén linealmente relacionadas, debido a que las no linealidades pueden ser tenidas en cuenta permitiendo que Z sea una función de f y C .

La capacidad de fugacidad dependerá de:

- la naturaleza química del soluto

- la naturaleza del compartimiento
- la temperatura
- la presión
- la concentración

Reescribiendo la ec (1.25) para el compuesto i en las fases α y β se tendrá:

$$f_i^\alpha = \frac{C_i^\alpha}{Z_i^\alpha} \quad f_i^\beta = \frac{C_i^\beta}{Z_i^\beta} \quad (1.26)$$

Si las fases se encuentran en equilibrio :

$$f_i^\alpha = \frac{C_i^\alpha}{Z_i^\alpha} = \frac{C_i^\beta}{Z_i^\beta} = f_i^\beta \quad (1.27)$$

y de las ec. (1.20) y (1.27), se tiene:

$$K_i^{\alpha\beta} = \frac{C_i^\alpha}{C_i^\beta} = \frac{Z_i^\alpha}{Z_i^\beta} \quad (1.28)$$

Luego, la ecuación (1.28) muestra que aquellos compartimientos con elevados valores de su capacidad de fugacidad $_i$, podrán “aceptar” mayores cantidades del componente i . De igual manera, aquellas fases con valores menores de la capacidad de fugacidad, mostrarán una mayor tendencia a permitir el “escape” de dicha sustancia del compartimiento.

5.- Cálculo de las capacidades de fugacidades

Existen dos métodos para el cálculo de los valores Z: 1) a partir de la definición de los mismos (por ejemplo, a partir de la ecuación (1.25)); 2) utilizando los coeficientes de partición (ecuación (1.28)), tomando un medio (generalmente aire o agua) como referencia de partida.

El primer método, termodinámicamente más adecuado, es aplicable a los compuestos en aire y agua, pero de difícil cálculo en otros compartimientos (sedimentos, biota, etc). Esto lleva a utilizar generalmente el segundo método, a conciencia de la pérdida de exactitud que implica el mismo.

5.1.- Capacidad de fugacidad en aire

La expresión de la fugacidad en el compartimiento aire, está dado por (Weber y DiGiano, 1996):

$$f_i = y_i \varphi_i P \quad (1.29)$$

donde y_i es la fracción molar del compuesto, φ_i el coeficiente de fugacidad y P la presión total del sistema. Reemplazando P mediante la ecuación de los gases ideales (1.5), se tiene:

$$f_i = y_i \varphi_i \frac{n}{V} R T \quad (1.30)$$

donde n es el número total de moles del compartimiento aire. La concentración del compuesto i en el aire (mol/m^3), estará dada por:

$$C_i = y_i \frac{n}{V} \quad (1.31)$$

luego, de (1.25), (1.30) y (1.31):

$$Z_i = \frac{1}{\varphi_i R T} \quad (1.32)$$

En condiciones ambientales, es decir para presiones cercanas a 101 kPa, el coeficiente de fugacidad es muy próximo a 1 (Schwarzenbach et al., 2003), con lo cual:

$$Z_i \cong \frac{1}{R T} \quad (1.33)$$

5.2.- Capacidad de fugacidad en agua

La ecuación de fugacidad para un soluto en un solvente dado esta dada por (Weber y DiGiano, 1996):

$$f_i = x_i \gamma_i f_R \quad (1.34)$$

donde x_i es la fracción molar del soluto, γ_i el coeficiente de actividad del mismo y f_R una fugacidad de referencia.

Si el solvente es agua, la concentración molar del soluto podrá escribirse como:

$$C_i = \frac{n_i}{V_w + V_i} \cong \frac{n_i}{V_w} \quad (1.35)$$

donde n_i es el número de moles del compuesto i , V_w el volumen de agua y V_i el volumen del soluto (que en soluciones diluídas es despreciable frente a V_w). Además:

$$x_i = \frac{n_i}{n_w + n_i} \cong \frac{n_i}{n_w} \quad (1.36)$$

$$V_w = n_w v_w \quad (1.37)$$

con n_w el número de moles del agua y v_w el volumen molar del agua. De (1.35), (1.36) y (1.37):

$$x_i \cong C_i v_w \quad (1.38)$$

y de (1.25), (1.34) y (1.38):

$$Z_i \cong \frac{1}{v_w \gamma_i f_R} \quad (1.39)$$

La fugacidad de referencia es por definición la fugacidad que tendrá el soluto en el estado de líquido puro cuando tanto x_i como γ_i sean iguales a uno, es decir, será igual a la presión de vapor del líquido puro a la temperatura del sistema (Mackay, 2001):

$$f_R = P_L^S \quad (1.40)$$

Para sustancias que son sólidas a temperatura ambiente, se toma como fugacidad de referencia la presión de vapor del líquido subenfriado.

Las anteriores definiciones tienen base en la ley de Raoult (cuando $x_i = 1 \rightarrow \gamma_i = 1$, es decir, el coeficiente de actividad de un líquido puro es igual a uno). En algunos casos, el compuesto involucrado no puede licuarse a la temperatura del sistema (por ejemplo, el oxígeno). En éste caso se utiliza como base la ley de Henry ($\gamma_i = 1$ si $x_i = 0$).

La ecuación (1.28) aplicada al aire (a) y al agua (w) toma la forma de:

$$K_i^{aw} = \frac{C_i^a}{C_i^w} \quad (1.41)$$

generalmente se omite el subíndice i , y los supraíndices se escriben como subíndices, con lo que la ecuación anterior se reescribe como:

$$K_{aw} = \frac{C_a}{C_w} \quad (1.41)$$

Esta ecuación se cumple para cualquier concentración. En particular, para la concentración disuelta máxima de un compuesto (solubilidad) se tendrá:

$$K_{aw} = \frac{C_a}{C_w^S} \quad (1.42)$$

que por medio de la ecuación (1.5) se transforma en:

$$K_{aw} = \frac{P^S}{RT C_{wi}^S} \quad (1.43)$$

de (1.28) y (1.43):

$$\frac{Z_a}{Z_w} = \frac{P^S}{RT C_{wi}^S} \quad (1.44)$$

$$Z_a = \frac{P^S}{RT C_{wi}^S} Z_w \quad (1.45)$$

La relación:

$$H_{aw} = \frac{P^S}{C_{wi}^S} \quad (1.46)$$

se conoce como “constante de Henry”.

Esta constante de Henry es función de la temperatura, y la ecuación usada para corregirla (Paraiba et al., 2002) es:

$$H_{aw}(T) = H_{aw}(Tr) \exp\left[\frac{-\Delta H_V}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{Tr}\right)\right] \quad (1.47)$$

donde $H_{aw}(Tr)$ es el valor de la constante de Henry a la temperatura de referencia T_r (K) y ΔH_V (J/mol K) es la entalpía molar de volatilización de la solución. Dado que no siempre es posible obtener los calores de volatilización, a menudo se utiliza una forma aproximada (Goss y Schwarzenbach, 1999):

$$\Delta H_V = -3,82 \ln(P_V^{293}) + 70,00 \quad (1.48)$$

Reemplazando (1.33) y (1.46) en (1.45), se tiene:

$$Z_w = \frac{1}{H_{aw}} \quad (1.49)$$

De (1.39) y (1.40) se puede deducir que, para un compuesto disuelto en agua, se tendrá:

$$Z_w = \frac{1}{v_w \gamma_i P_L^S} \quad (1.50)$$

mientras que de (1.46), (1.47) y (1.50) puede extraerse que:

$$C_L^S = \frac{1}{v_w \gamma_i} \quad (1.51)$$

$$H_{aw} = v_w \gamma_i P_L^S \quad (1.52)$$

La ecuación (1.51) da la manera de calcular los valores de γ_i a partir de las solubilidades (dado que v_w se conoce para diferentes temperaturas).

Para el caso de solutos sólidos, se transforman la presión de saturación y la solubilidad del estado sólido al estado líquido, mediante la “relación de fugacidades” (F):

$$F = \frac{P_S^S}{P_L^S} \quad F = \frac{C_S^S}{C_L^S} \quad (1.53)$$

Esta relación de fugacidades está definida por (Yalkowsky, 1979):

$$F = \exp \left[6,79 \left(1 - \frac{T_f}{T} \right) \right] \quad (1.54)$$

donde T_f es la temperatura de fusión, mientras que T es la temperatura del sistema.

5.3.- Capacidad de fugacidad para compuestos sorbidos

Para el caso de compuestos sorbidos (por ejemplo en sedimentos, suelos, etc), el método más usual para calcular las capacidades de fugacidades es utilizar el coeficiente de partición (calculado a partir de una isoterma: lineal, Langmuir, Freundlich,

BET, etc) y calcular Z_s (en la fase sorbente) a partir de Z_w . A bajas concentraciones, puede utilizarse la relación lineal:

$$C_s = K_{sw} C_w \quad (1.55)$$

donde C_s es la concentración del compuesto sobre la fase sorbente (por ejemplo, moles del compuesto/m³ de sorbente), y C_w es la concentración molar en agua. Con estas unidades, el coeficiente de partición resulta adimensional. Sin embargo, es más usual que los coeficientes de partición se calculen a partir de concentraciones en la fase sorbente expresadas como cantidad del sorbato por unidad de masa del sorbente, con lo que el coeficiente de partición (K'_{sw}) tiene dimensiones (por ejemplo m³/kg). Es necesario entonces introducir la densidad del sorbente (ρ_s) tal que:

$$K_{sw} = \rho_s K'_{sw} \quad (1.56)$$

luego, de (1.55), (1.56) y (1.49):

$$Z_s = K_{sw} Z_w = \rho_s K'_s Z_w = \frac{\rho_s K'_s}{H_{aw}} \quad (1.57)$$

5.4.- Capacidad de fugacidad en la fase octanol

El coeficiente de partición octanol - agua (K_{ow}) definido como (Lyman et al, 1982):

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_w} \quad (1.58)$$

es una de las constantes de mayor uso ambiental con el fin de conocer el comportamiento de un compuesto en el ambiente, dado que por un lado da idea de la

“hidrofobicidad” del compuesto químico, mientras que además se han encontrado un sin número de correlaciones con fenómenos bioquímicos (Mackay, 2001).

Respecto a la biota, la mayor cantidad de trabajos está referida a los peces, debido a su importancia económica y su relación con la alimentación y salud del hombre. Es necesario aclarar algunos términos, para lo cual utilizaremos definiciones sintetizadas en Mackay y Fraser (2000). La “bioconcentración” de un compuesto por los peces involucra la absorción del mismo desde el agua únicamente y ocurre a través de las superficies respiratorias y la piel; dando como resultado que la concentración del compuesto sea mayor en el organismo que en el agua. Se define así un “factor de bioconcentración” (FBC):

$$FBC = \frac{C_B}{C_W^T} \qquad FBC = \frac{C_B}{C_W^D} \qquad (1.59)$$

donde C_B es la concentración del compuesto en el organismo y C_W es la concentración del mismo en el agua. Los supraíndices T y D se refieren a total y disuelto, siendo ésta última la más utilizada por tratarse de la biológicamente disponible.

La “bioacumulación” es el proceso que causa un aumento de la concentración del compuesto en el interior de un organismo, referida a la concentración existente en el agua, pero teniendo en cuenta todas las vías de exposición, es decir, incluyendo la absorción a través de la dieta. El factor de bioacumulación (FBA) se define de manera similar que la ecuación (1.59), aunque en lugar de C_w se tendrá la suma de las concentraciones en agua y en la dieta.

Finalmente, la “biomagnificación” es el mecanismo que da lugar a que la concentración del compuesto en el organismo sea superior a la concentración del compuesto en la dieta. El “factor de biomagnificación” (FB) se define como:

$$FB = \frac{C_B}{C_A} \quad (1.60)$$

donde C_A es la concentración del compuesto en el alimento. El factor de bioconcentración definido en (1.59), no es más que un “coeficiente de partición” biota – agua, es decir:

$$FBC = K_{BW} \quad (1.61)$$

por similitud con lo visto en la deducción de la ecuación (1.57), podemos definir un factor de capacidad de fugacidad para la biota como:

$$Z_B = \rho_B \frac{K'_{BW}}{H_{aw}} \quad (1.62)$$

donde ρ_B es la densidad de la biota (para el caso particular de los peces, esta densidad tiene un valor muy cercano a 1).

Existe una gran cantidad de ecuaciones (correlaciones), que relacionan K_{BW} con K_{OW} (Neely et al., 1974 y Mackay y Fraser, 2000). Dado que K_{OW} es una constante fácilmente medible, puede utilizarse la misma (y alguna de dichas correlaciones), para calcular Z_B .

2.- REDES NEURONALES ARTIFICIALES

	Página N°
1.- Introducción	2-2
2.- Redes neuronales biológicas	2-4
3.- Estructura de un sistema neuronal artificial	2-7
3.1.- La neurona artificial	2-8
3.2.- Funciones de transferencia	2-12
4.- Arquitectura de las redes neuronales artificiales	2-13
5.- Mecanismos de aprendizaje	2-14
5-1.- Redes con aprendizaje supervisado	2-16
5-1-1.- Aprendizaje hebbiano	2-16
5-1-2.- Aprendizaje por corrección del error	2-17
5-1-3.- Aprendizaje por refuerzos	2-19
5-1-4.- Aprendizaje estocástico	2-20
5-2.- Redes con aprendizaje no supervisado	2-21
6.- Representación de la información de entrada y salida	2-23
7.- Red neuronal utilizada	2-24
8.- Desarrollo del programa	2-35

1.- Introducción

Se puede entender la historia de las redes neuronales artificiales (RNA), como conteniendo tres períodos, cuyos comienzos estuvieron separados por una veintena de años.

El primer período empieza en los años 40 del siglo pasado, con el trabajo pionero de McCulloch y Pitts (1943). Estos autores fijaron las características de lo que posteriormente se conocería como neurona de McCulloch-Pitts. La misma es un dispositivo binario, con un umbral de funcionamiento, por debajo del cual, permanece inactiva. El modo de trabajo es simple: se mide la resultante de las señales de entrada y si es mayor que el umbral, la salida es 1 (de lo contrario, será 0). Con un elemento tan simple, se puede implementar una gran cantidad de funciones lógicas, mediante la combinación de elementos similares.

La segunda etapa, la de los años 60s, se trata de una época de receso. Esto ocurre luego del conocimiento del trabajo de Minsky y Papert (1969), donde se muestran las limitaciones de un perceptrón simple (dispositivo que asocia varias señales de entrada y entrega una señal de salida). Demostraron que a través de esta herramienta, los únicos problemas que se podían resolver eran aquellos linealmente separables, lo que acotaba fuertemente el campo de aplicación. Pronosticaron además, equivocadamente, la inutilidad práctica de plantear sistemas multicapas.

El tercer período, donde se renueva el entusiasmo por las RNA, comienza en los 80s. El algoritmo de aprendizaje por retropropagación para perceptrones multicapas, en primer lugar propuesto por Hopfield (1982) y luego popularizado por Rumelarth y McClelland (1986), fue el principal activador del resurgimiento de las RNA.

En la década de los '90 comenzaron a aparecer artículos sobre generalidades de las RNA [Guyon et al. (1991); Wythoff (1993); Gupta y Rao (1994); Subba Narasimha et al. (2000); Almeida (2002)]. A partir de aquí las redes neuronales fueron aplicándose a una gran variedad de temas ambientales, a saber: modelos ecológicos [Noonburg (1989); Sovan y Guegan (1998); Krasnopolsky y Fox-Rabinowitz (2006); Kemp et al. (2007)]; modelos de calidad del agua [Maier y Dandy (2000); Aguilera et al. (2001); Huang y Foo (2002); Dedecker et al. (2004); Chaves y Kojin (2007); Agil et al. (2007); Lin et al. (2008)]; modelos de producción primaria y eutroficación [Karul et al (2000); Wilson y Recknagel (2001); Wei et al. (2001); Lee et al. (2003); Kuo et al. (2007); Klic et al. (2007)]; plantas de tratamiento de desechos [Choi y Park (2001); Hamed et al. (2004); Pai (2007)]; reactores químicos [Lee y Park (1999); Molga (2003); Yu y Gomm (2003); Yu y Yu (2007); Garg et al., (2007); Bas et al. (2007 a, b); Hong et al. (2007)] y manejo del recurso agua [Aguilera (2001); Pereyra Filho y dos Santos (2006); Aquil et al. (2007); Iliadis y Maris (2007); Alcázar et al. (2008)].

2.- Redes neuronales biológicas

Una neurona (nombre que se les da a las células del cerebro), es una célula biológica especial que procesa información. Este tipo de células puede presentarse en múltiples formas, aunque muchas de ellas muestran un aspecto similar (Figura 2.1). Cada neurona tiene tres componentes principales: el cuerpo celular o soma, las dendritas y el axón. El cuerpo de la célula (con un tamaño que varía entre los 10 y 80 μm), tiene un núcleo donde se almacena información acerca de la herencia y un plasma que permite suplir las necesidades materiales de la célula. Las dendritas son los receptores de la información proveniente de otras neuronas, mientras que el axón es una fibra larga (su longitud varía desde 100 μm hasta 1 m en el caso de las neuronas motoras), que también se ramifica en el extremo y transmite la información generada en la neurona hacia otras (en el caso de las neuronas motoras, la información se transmite directamente al músculo). Existe otro tipo de neuronas (las sensoras), que en lugar de recibir la información de otras neuronas, la reciben desde el exterior (por ejemplo, en la retina). Se estima que una neurona de la corteza cerebral recibe en promedio información de otras 10000 neuronas y envía impulsos a varios cientos de ellas (del Brío y Sanz Molina, 2001).

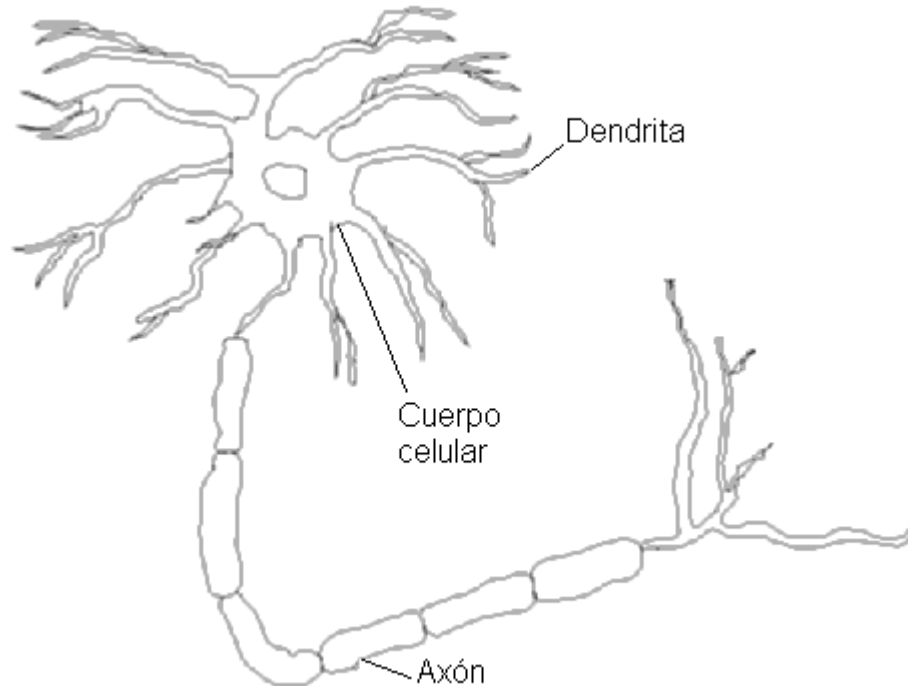


Figura 2.1.- .- Estructura básica de una neurona (figura modificada de: *Redes Neuronales Artificiales* – <http://www.gc.ssr.upm.es/inves/neural/ann2/anntutor.htm>)

El punto de contacto entre el axón de una célula y la dendrita de otra recibe el nombre de sinapsis. En la sinapsis más común no existe un contacto entre las neuronas, sino que ambas permanecen separadas por un espacio (distancia sináptica), de aproximadamente 5 - 20 nanómetros. Cuando una señal (impulso) alcanza una sinapsis, se liberan ciertas sustancias químicas llamadas neurotransmisores. Estos neurotransmisores recorren la distancia sináptica y al alcanzar la célula receptora, el neurotransmisor aumentará o disminuirá la capacidad de la misma para emitir impulsos eléctricos. El cuerpo de la célula realiza la sumatoria de todas las señales de entrada. Luego la información viaja a lo largo del axón en forma de breves impulsos eléctricos, denominados potenciales de acción. Estos potenciales alcanzan una amplitud del orden

de los 100 mV y tienen una duración de 10^{-3} segundos. Son el resultado del desplazamiento a través de la membrana celular de iones sodio, que pasan del fluido extracelular al citoplasma intracelular (el medio externo es unas 10 veces más rico en estos iones). Para que éste pasaje tenga lugar, debe alcanzarse un potencial crítico, denominado umbral. Producido el ingreso de los iones sodio (recepción de la transmisión), la permeabilidad de la membrana decae y el potencial de membrana retorna a su valor de reposo (aproximadamente -70 mV). La frecuencia del mensaje puede variar desde unos pocos a unos cientos de hertz (es decir, el mecanismo de permeabilidad del sodio se mantiene refractario durante algunos milisegundos), lo que hace que dicha transmisión sea alrededor de 10^6 veces más lenta que la correspondiente a los circuitos electrónicos de una computadora actual.

En los humanos, la corteza cerebral es una capa de neuronas de aproximadamente 2 – 3 mm de espesor, con una superficie de 2200 cm². Se sabe que el aprendizaje se lleva a cabo fundamentalmente en la corteza cerebral, aunque no es una función exclusiva de ella, ni de regiones particulares de la misma. La corteza cerebral contiene aproximadamente 10^{11} neuronas (valor comparable al número de estrellas de la Vía Láctea), y cada neurona se encuentra altamente interconectada con otras (aproximadamente $10^3 - 10^4$ conexiones por neurona). Esto hace que el cerebro humano contenga aproximadamente $10^{14} - 10^{18}$ conexiones. Se cree que dentro de esta maraña de conexiones, los caminos principales de comunicación se encuentran predeterminados por la herencia es decir, las extensiones neuronales crecen durante la etapa de gestación hasta aquellos lugares donde serán requeridas. El resto de las conexiones se adquiere posteriormente, durante el crecimiento, lo cual hace que el

tamaño y estructura de la red cambie de manera continua durante la vida de los individuos y esto esté asociado al aprendizaje y la memoria. Conocemos muy poco de los mecanismos que intervienen en el proceso de memorización a nivel global, aunque sabemos que a nivel celular, la memoria está relacionada con modificaciones anatómicas y/o funcionales de las interacciones sinápticas.

3.- Estructura de un sistema neuronal artificial

En los sistemas neuronales artificiales, se pretenden emular tres conceptos clave de los sistemas nerviosos (del Brío y Sanz Molina, 2001):

- 1.- Procesamiento en paralelo: mientras que una computadora convencional trabaja secuencialmente, procesando instrucción por instrucción, en el cerebro millones de neuronas trabajan en paralelo en cada proceso;
- 2.- Memoria distribuída: en una computadora la información es almacenada en posiciones de memoria bien definidas. En el cerebro la información se encuentra distribuida por las sinapsis de la red. La contribución individual específica de cada neurona es despreciable, de manera que si dicha neurona se pierde o la sinapsis resulta dañada, se pierde una muy pequeña parte de la información. A esto hay que sumarle que los sistemas neuronales biológicos son redundantes, de modo que el sistema resulta tolerante a los fallos;
- 3.- Adaptabilidad: los sistemas neuronales se adaptan al entorno, modificando sus sinapsis, y aprenden de la experiencia, pudiendo generalizar conceptos a partir de casos particulares.

Los elementos principales que conforman un sistema neuronal artificial o sistema conexionista, son los siguientes:

- 1.- Un conjunto de procesadores elementales o neuronas artificiales;
- 2.- Un patrón de conectividades entre dichas neuronas (arquitectura);
- 3.- Una dinámica de activaciones de las neuronas;
- 4.- Una regla de aprendizaje;
- 5.- El entorno donde opera

Los componentes físicos de un sistema neuronal artificial pueden ordenarse jerárquicamente de la siguiente manera: el elemento inicial es la neurona artificial, la reunión de neuronas a un mismo nivel (es decir, compartiendo la información de entrada y generando cada una su salida), constituye una capa; varias capas dan lugar a una red neuronal, mientras que una o varias redes neuronales, más los módulos convencionales necesarios, constituyen el sistema global de proceso.

3.1.- La neurona artificial

La neurona artificial es un procesador simple de cálculo que, a partir de un vector de entrada procedente del exterior o de otras neuronas, genera una respuesta única o salida. Como puede observarse en las Figuras 2.2 y 2.3, consta de varias partes:

- El conjunto de entradas x_i , que representan las señales procedentes de otras neuronas o del exterior y que son capturadas por las dendritas;
- Los pesos sinápticos, que representan la intensidad de la interacción entre la neurona presináptica (o el exterior) y la neurona postsináptica;
- El umbral representa el nivel mínimo que debe alcanzar el potencial postsináptico para que la neurona se active;
- La regla de propagación ó función de activación, que permite obtener el valor del potencial postsináptico es decir, proporciona la manera de obtener el valor de activación a partir de la regla de las entradas, los pesos sinápticos y del umbral
- La función de transferencia o de salida, que se aplica al valor de activación y proporciona la salida de la neurona

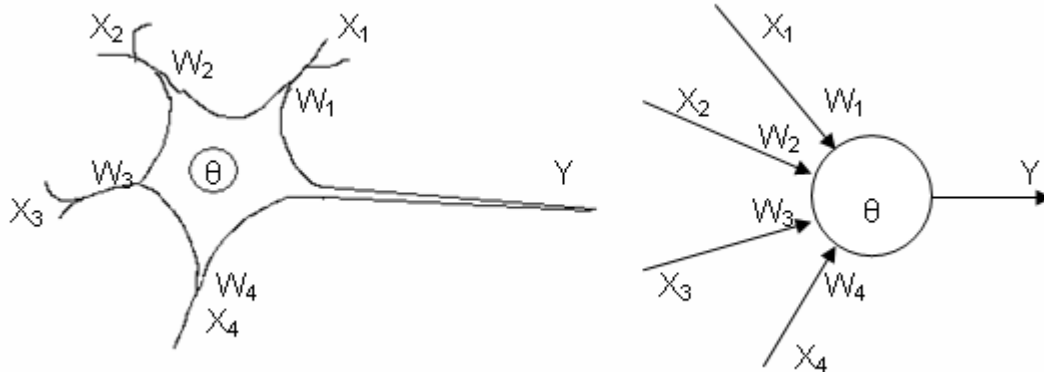


Figura 2.2.- Neurona biológica y neurona artificial.

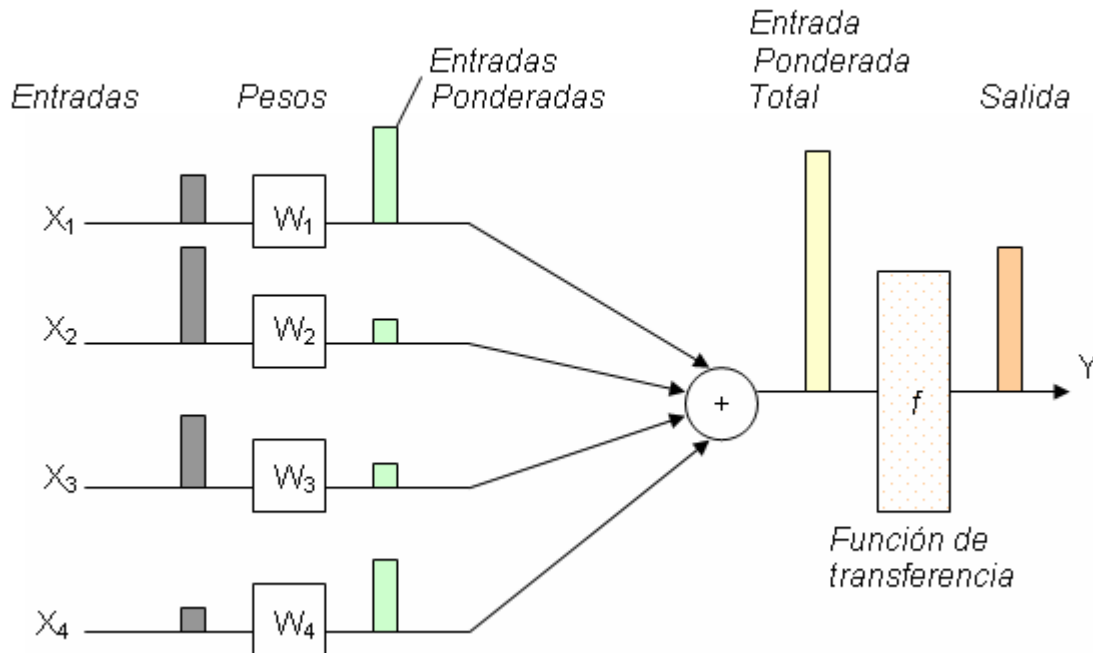


Figura 2.3.- Proceso en una neurona artificial.

La salida de una neurona se conecta a la entrada de la siguiente neurona. Mediante este tipo de conexiones se puede realizar una red neuronal tan compleja como se quiera. Las entradas y salidas pueden ser binarias o continuas. Dependiendo del tipo de salida, las neuronas reciben nombres específicos. Así por ejemplo, aquellas neuronas que sólo pueden entregar como resultado un 0 o un 1, reciben el nombre de neuronas de tipo McCulloch – Pitts. Si tiene como salidas los valores +1 y -1, se las llama neuronas tipo Ising. Las neuronas tipo Potts son aquellas que pueden adoptar diversos valores discretos como salidas. Los valores que entregan las neuronas de salida continua pueden ir de $-\infty$ a $+\infty$, pero generalmente se las limita a un intervalo definido (por ejemplo, $[-1,+1]$).

Respecto a la notación, aún no ha sido establecida una notación matemática estándar para las redes neuronales. En esta Tesis se adopta la siguiente convención:

- Valores escalares: se representan mediante una letra minúscula itálica;
- Vectores: se representan mediante una letra minúscula en negrita;
- Matrices: se representan mediante una letra mayúscula en negrita;
- Parámetros: se representan mediante letras minúsculas con un supraíndice que indica la capa a la que corresponde el parámetro y uno o dos subíndices que indican la/s neurona/s que participa/n del proceso. En caso de ser un peso sináptico, la notación sería:

$$w_{n,m}^C \quad (2.1)$$

Esto indicaría que se trata del peso correspondiente a la capa C y que la conexión es entre la neurona n y la neurona m . Los números n y m corresponden a la neurona postsináptica y presináptica, respectivamente.

Si bien existen neuronas con reglas de propagación de tipo no lineal (por ejemplo, aquellas que implican una interacción de tipo multiplicativo entre las entradas y los pesos; o la distancia euclídea, que tiene en cuenta el cuadrado de la distancia que existe entre el vector de entrada y los pesos), su uso es limitado y las reglas más usadas son de tipo lineal (sumas ponderadas de pesos y entradas equivalente al producto escalar de los vectores pesos y entradas). Para cualquier capa, la notación sería (omitiendo la indicación de capa):

$$h_i = \sum_{k=1}^n w_{ik} x_k + \theta = \mathbf{w}_k \cdot \mathbf{x} + \theta \quad (2.2)$$

h_i : salida de la neurona i

θ_i : umbral de la neurona i








n : número de señales de entradas a la neurona i

Se suele incorporar el valor del umbral dentro del producto escalar. Para ello, se supone una entrada adicional, de valor 1, y con un peso sináptico θ . Con ello:

$$h_i = \sum_{k=1}^{n+1} w_{ik} x_k \quad (2.3)$$

3.2.- Funciones de transferencia

La función de transferencia de la neurona puede ser lineal o no y se escoge de acuerdo al problema que la neurona tenga que resolver. Las funciones de transferencia más comunes son las que se presentan en la siguiente tabla:

Nombre	Relación Salida (a) / Entrada (n)	Icono
Limitador fuerte	$a = 0 \quad n < 0$ $a = 1 \quad n \geq 0$	
Limitador fuerte simétrico	$a = -1 \quad n < 0$ $a = 1 \quad n \geq 0$	
Lineal positivo	$a = 0 \quad n < 0$ $a = n \quad n \geq 0$	
Lineal	$a = n$	
Lineal saturado	$a = 0 \quad n < 0$ $a = n \quad 1 \geq n \geq 0$ $a = 1 \quad n \geq 1$	
Sigmoide logarítmico	$a = \frac{1}{1 + e^{-n}}$	
Tangente sigmoide hiperbólica	$a = \frac{e^n - e^{-n}}{e^n + e^{-n}}$	

4.- Arquitectura de las redes neuronales artificiales

Se conoce como arquitectura, topología o estructura al patrón de conexionado de las neuronas de una red neuronal artificial, y es quien determina el comportamiento de la misma. En general, las neuronas se suelen agrupar en unidades estructurales

conocidas como capas. Dentro de una capa, las neuronas suelen ser del mismo tipo. El conjunto de una o varias capas neuronales, da lugar a la red neuronal.

De acuerdo a la ubicación de las capas dentro de una red neuronal artificial, se las conoce con diferentes nombres: de entrada, de salida y ocultas. Una capa de entrada o sensorial es aquella que recibe información desde el entorno. La capa de salida es la que entrega los resultados de la red al entorno, mientras que las capas ocultas (que en una red neuronal pueden existir o no), son las que no tienen conexión con el entorno.

Respecto a las conexiones entre neuronas, las mismas pueden ser de tipo inhibitoria (peso sináptico negativo) o excitatoria (peso sináptico positivo). Estas conexiones pueden ser intra o intercapa. Las primeras (también conocidas como conexiones laterales) se realizan entre neuronas pertenecientes a una misma capa, mientras que las segundas entre neuronas de capas diferentes. La mayoría de las redes contienen conexiones intercapas hacia adelante es decir, desde una capa más cercana a la entrada hacia otra más cercana a la salida, pero algunas redes poseen también conexiones de realimentación, es decir contienen retroalimentaciones mediante las cuales algunas de sus salidas son conectadas a sus entradas.

5.- Mecanismos de aprendizaje

La sinapsis entre dos neuronas no es un valor fijo, sino que varía con el tiempo. El aprendizaje es el proceso mediante el cual una red neuronal artificial, cambia el valor

de los pesos sinápticos en respuesta a una nueva información de entrada. Es decir, los cambios que se producen durante el proceso de aprendizaje son la anulación, modificación y/o creación de conexiones sinápticas. El proceso de aprendizaje es iterativo. Si en la iteración t el peso que conecta a la neurona i con la neurona j es $w_{j,i}$, en función de las señales que reciben dichas neuronas el peso se actualizará según:

$$w_{j,i}(t+1) = w_{j,i}(t) + \Delta w_{j,i}(t) \quad (2.4)$$

De acuerdo al valor de la modificación ($\Delta w_{j,i}(t)$ igual, mayor o menor que cero), existirá anulación de la conexión sináptica, refuerzo o disminución de la misma respectivamente. Se dice que una red aprendió, cuando los valores de los pesos permanecen estables.

Los criterios que se utilizan para actualizar los pesos de la red, conforman lo que se conoce como regla de aprendizaje de la red. En general, existen dos tipos de reglas: de aprendizaje supervisado o aprendizaje no supervisado. La diferencia fundamental entre ambas, es la existencia o no de un supervisor que controla el proceso. Otro criterio que se utiliza para diferenciar la forma de aprendizaje de una red, es si la misma puede aprender durante su funcionamiento (y en ese caso se habla de aprendizaje on line), o si concluido el aprendizaje el proceso finaliza (aprendizaje off line). En las últimas se distinguen dos fases: la de aprendizaje y la de operación o aplicación. Durante la fase de aprendizaje se produce un proceso iterativo hasta estabilizar los pesos, los cuales luego se mantienen constantes en la fase de aplicación. En las redes on line los pesos varían dinámicamente tanto en el aprendizaje como en la aplicación.

5-1.- Redes con aprendizaje supervisado

En el aprendizaje supervisado se le presentan a la red una serie de patrones y un agente externo (supervisor) analiza la respuesta que genera la red y en caso de que la misma no coincida con la deseada, se modifican los pesos sinápticos. Para llevar a cabo éste tipo de aprendizaje, existen diferentes maneras de realizarlo, entre las que mencionaremos: 1) aprendizaje hebbiano; 2) por corrección del error; 3) por refuerzo, y 4) estocástico.

5-1-1.- Aprendizaje hebbiano

Se trata de uno de los modelos clásicos de aprendizaje de las redes neuronales. Donald Hebb, en 1949, postuló un mecanismo de aprendizaje en su influyente libro *Organization of Behavior* (citado en Anderson, 2007): “Cuando un axón de la célula A está lo suficientemente cerca para excitar a la célula B y repetida o persistentemente toma parte en su disparo, algún proceso de crecimiento o cambio metabólico toma lugar en una o ambas células, de tal manera que la eficiencia de A como una de las células haciendo que se dispare B, se incrementa”. El trabajo experimental posterior ha demostrado la presencia de éste tipo de aprendizaje, si bien en coexistencia con otros esquemas.

De una manera general, se denomina aprendizaje hebbiano a aquellas formas de aprendizaje que involucran una modificación de los pesos sinápticos proporcional al producto de una entrada por una salida de la neurona:

$$\Delta w_{i,k} = \alpha y_i x_{ki} \quad (2.5)$$

donde:

$\Delta w_{i,k}$: variación en el peso de conexión entre las neuronas k (presináptica) y la neurona i (postsináptica)

α : factor o ritmo de aprendizaje (regula la velocidad de aprendizaje; $0 < \alpha < 1$)

y_i : salida de la neurona i

x_{ki} : entrada a la neurona i

5-1-2.- Aprendizaje por corrección del error

Los pesos de las conexiones se ajustan de acuerdo a la diferencia entre los valores deseados y los obtenidos a la salida de la red. Una regla simple de aprendizaje por corrección del error es:

$$\Delta w_{j,i} = \alpha y_i (d_j - y_j) \quad (2.6)$$

donde:

y_i : valor de salida de la neurona i

y_j : valor de salida de la neurona j

d_j : valor de salida deseado para la neurona j

α : factor de aprendizaje

Un ejemplo del empleo de éste aprendizaje, es su utilización en la red Perceptrón desarrollada por Rosenblat en 1958. Una mejora al mismo, lo constituye la regla delta ó regla del error cuadrado mínimo (regla LMS), propuesta por Widrow y Hoff en 1960 y aplicada a las redes Adaline y Madaline. En estos casos, el error se representa mediante:

$$Error_{global} = \frac{1}{2P} \sum_{k=1}^P \sum_{j=1}^N \left(d_j^k - y_j^k \right)^2 \quad (2.7)$$

con:

N : número de neuronas de salida

P : número de informaciones que debe aprender la red

El ajuste de los pesos se realiza de manera proporcional a la variación relativa del error con cada uno de los pesos, es decir:

$$\Delta w_{j,i} = \frac{\partial Error_{global}}{\partial w_{j,i}} \quad (2.8)$$

Otro algoritmo de aprendizaje por corrección de error lo constituye la regla delta generalizada o algoritmo de retropropagación del error (conocido como BP, backpropagation). Se trata de una generalización de la regla LMS y representa una solución al problema de entrenar los nodos de las capas ocultas en redes con arquitectura multicapa. Si bien la deducción de la BP aparece como una consecuencia lógica de la regla delta, pasaron muchos años antes de que se pusiera en práctica.

Para la BP se plantea un funcional del error de la misma manera que en la regla delta, pero se deriva no sólo en función de los pesos de salida, sino también en función de los pesos de las neuronas de las capas ocultas, mediante la aplicación de la regla de la cadena, por lo que es necesario que las funciones de transferencia de las neuronas sean derivables. En las redes BP la actualización de los pesos puede realizarse de dos formas diferentes: a) en la fase de aprendizaje se le presentan a la red cada uno de los patrones del conjunto de entrenamiento, se calcula la variación de los pesos debida a cada patrón, se acumulan y una vez presentados todos los patrones recién se procede a la actualización de los pesos (este esquema se suele denominar aprendizaje por lotes o aprendizaje batch); b) se actualizan los pesos sinápticos luego de la presentación de cada patrón (este esquema se denomina aprendizaje en serie u on line). Aunque la red BP *verdadera* es la que utiliza el aprendizaje por lotes, es muy común utilizar el aprendizaje en serie en aquellos casos en que el número de patrones es muy grande.

Las redes BP (en cualquiera de sus dos versiones, en lotes o en serie), constituye un método muy utilizado por su gran generalidad, lo que presenta ventajas y desventajas. La principal ventaja es la posibilidad de su aplicación a una multitud de problemas diferentes, proporcionando buenas soluciones con no demasiado tiempo de desarrollo. La principal desventaja se encuentra en su lentitud de convergencia y en menor medida, en hallar la arquitectura óptima.

5-1-3.- Aprendizaje por refuerzos

Se trata de un aprendizaje supervisado mucho más lento que el BP, por lo que su uso es muy limitado. La idea de éste aprendizaje es no disponer de un ejemplo completo del comportamiento deseado es decir, de no indicar durante la etapa de entrenamiento exactamente la salida que se espera que la red proporcione ante un estímulo de entrada, sino solamente si la misma se realiza en el sentido correcto o nó. En el aprendizaje por refuerzo, la función del supervisor se reduce a una señal de refuerzo (positiva o negativa) si la salida de la red se ajusta o no a la salida deseada, y en función de ello, se ajustan los pesos mediante un mecanismo de probabilidades.

5-1-4.- Aprendizaje estocástico

Se introdujo para la solución de problemas complejos de regresión no lineal en los que, o bien se desconoce la estadística del problema o la misma es muy complicada. Consiste básicamente en realizar cambios aleatorios en los valores de los pesos de las conexiones de la red y evaluar su efecto a partir del objetivo deseado.

Al tratar con variables estocásticas, el error se define como un valor esperado. Se suele utilizar como criterio del error el cuadrático medio, en el caso de que se suponga que cada variable involucrada tiene una distribución gaussiana. También suele utilizarse otro tipo de función de error, basado en un criterio de entropía, y que se aplica cuando los patrones de salida son binarios, con lo que los errores se distribuirán binómicamente.

5-2.- Redes con aprendizaje no supervisado (o redes autosupervisadas)

Estas redes no requieren influencia externa para ajustar los pesos de las conexiones entre neuronas. La red no recibe ninguna información por parte del entorno acerca de si la respuesta generada por una determinada entrada es o no correcta, por lo que suele decirse que estas redes son capaces de autoorganizarse. Estas redes deben ser capaces de encontrar las características, regularidades, correlaciones y/o categorías que presenten los datos de entrada.

Dado que no existe un supervisor que indique a la red la respuesta que debe generar, existen varias posibilidades en cuanto a la salida de las mismas. En del Brio y Sanz Molina (2001), se enumeran algunas:

- a) Análisis de similitud entre patrones: se realiza mediante una única neurona con salida continua, que indica el grado de similitud entre el patrón de entrada actual y el promedio de los presentados en el pasado;
- b) Análisis de componentes principales: extendiendo el caso anterior a varias neuronas de salida continua, el proceso de aprendizaje supone encontrar una cierta base del espacio de entrada, que está representada por el conjunto de los vectores de pesos sinápticos de todas las neuronas, que se corresponderán con los rasgos más sobresalientes del espacio sensorial;
- c) Agrupamiento (clustering): la red realiza tareas de agrupamiento o clasificación cuando se compone de neuronas de salida discreta, donde cada una representa una categoría, y solamente una de ellas puede permanecer

activa a la vez. Ante un patrón de entrada, la neurona que se activa indica a que grupo (o cluster) pertenece. Durante el aprendizaje la red deduce las categorías presentes en el espacio de entrada a partir de la medida de la distancia entre los patrones presentados;

- d) Memoria asociativa o prototipado: representa una generalización del caso anterior. Aquí la salida proporcionada por la neurona activada no es solamente un 0 o un 1, sino el vector prototipo de la clase en cuestión;
- e) Mapas de rasgos: en este caso las neuronas se ordenan geoméricamente (en forma de matriz bidimensional o mapa), llevando a cabo una proyección del espacio sensorial de entrada sobre la red, proyección que preserva la topología del espacio original, pero disminuyendo sus dimensiones.

Los modelos no supervisados suelen ser simples, monocapas y con algoritmos sencillos y rápidos. En general existen dos grandes grupos de ellos. El primero corresponde a las redes no supervisadas hebbianas, pues su aprendizaje es del tipo Hebb. Como característica general puede señalarse que en ellas un número elevado de neuronas de salida pueden activarse simultáneamente. Algunas de estas redes utilizan reglas de aprendizaje basadas directamente en la regla de Hebb, como son las que realizan análisis de componentes principales, mientras que otras se derivan de determinadas propiedades a optimizar, como puede ser la maximización del contenido de información.

El segundo grupo comprende una amplia clase de modelos autoorganizados, denominados redes no supervisadas competitivas, en las que solamente una neurona

(o un reducido grupo de vecinas) puede quedar finalmente activada. La base de operación de estos modelos es la competencia entre neuronas, materializada en inhibiciones laterales, a través de las cuales cada una trata de inhibir a las demás. Durante la fase de aprendizaje las neuronas vencedoras obtienen como premio el refuerzo de sus conexiones sinápticas. Entre estos modelos neuronales, los más conocidos y utilizados son los mapas autoorganizados de Kohonen.

6.- Representación de la información de entrada y salida

Las redes también pueden clasificarse de acuerdo a la manera en que se presenta la información de entrada y/o las respuestas de salida. En un gran número de redes la información de entrada y de salida es de naturaleza analógica es decir, son valores reales continuos, los cuales normalmente estarán normalizados y su valor absoluto será igual o menor que la unidad. Cuando esto sucede las funciones de activación de las neuronas serán también continuas, del tipo lineal o sigmoideo. Otras redes sólo admiten valores discretos o binarios a su entrada, generando salidas de ese tipo; en éste caso la función de activación será de tipo escalón. Finalmente, es habitual encontrar redes que pueden denominarse híbridas, en las que la información de entrada puede ser continua mientras que la salida de la red es discreta. La siguiente clasificación presenta las diferentes redes de acuerdo al tipo de entrada/salida de las mismas (E = entrada; S = salida; A = continua; B = discreta):

Redes Contínuas E: A - S: A	Redes Híbridas E: A - S: B	Redes Discretas E: B - S: B
Backpropagation	Perceptron	Discrete Hopfield
Brain State in a Box	Adaline	Learning Matrix
Continuos Hopfield	Madaline	Cognitron
Optimal LAM	Linear Associative Reward Penalty	Temporal Associative Memory
Drive Reinforcement	Adaptive Heuristic Critic	Boltzman Machine
Counter Propagation		Cauchy Machine
Additive Grossberg		
Shunting Grossberg		
Learning Vector Quantizer		
Continuos Hopfield		

7.- Red neuronal utilizada

Para esta Tesis se programó una Red Backpropagation con momentum con un esquema de aprendizaje on line. Como se adelantó en el punto **5 – 1.2.** este tipo de red de aprendizaje supervisado emplea un ciclo de dos fases. Durante la primera fase (de propagación), una vez que se le presenta a la red un patrón de entrada, este se propaga a través de las capas ocultas hasta generar una salida (Figura 2.3). La segunda fase (de adaptación) comienza cuando el vector de salida se compara con la

salida esperada, generando un vector error. A partir de la capa de salida, este error se propaga hacia atrás, de manera que cada neurona de cada capa recibe una corrección proporcional a su contribución al vector de salida. Esta corrección se efectúa sobre los pesos de conexión de cada neurona. Este ciclo se repite para cada uno de los patrones de entrada y tantas veces como sea necesario para lograr que la red produzca una salida satisfactoria para todos los patrones presentados. Terminada la etapa de entrenamiento, cuando a la red se le presente un vector de entrada desconocido, responderá mediante una salida resultante de aquellas características que las neuronas individuales hayan aprendido a reconocer.

La estructura típica de una red multicapa, es la presentada en la Figura 2.4. Cada capa puede tener un número distinto de neuronas, así como diferentes funciones de transferencia (en general, las funciones de transferencia de cada una de las capas son iguales). Si bien la Figura 2.4 muestra claramente la estructura de la red, puede resultar dificultoso utilizar esta manera de diagrama para redes muy complejas. Es por ello que en primer lugar, se utiliza una notación abreviada para señalar la estructura de la red, del tipo:

$$R : S^1 : S^2 : \dots : S^m \quad (2.9)$$

donde R representa el número de entradas y cada valor de S^i indica el número de neuronas de la capa i. Por otra parte, si se grafica la estructura de la red, se suele esquematizarla como se muestra en la Figura 2.5.

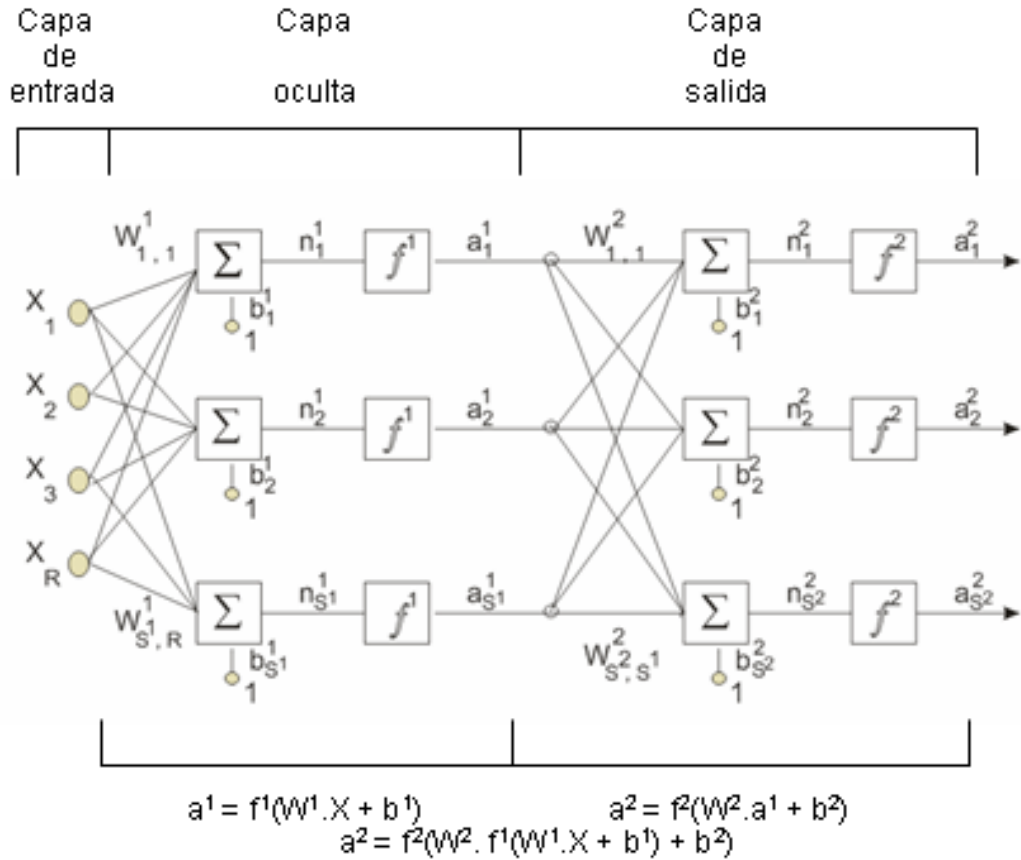


Figura 2.4.- Red de dos capas (la capa de entrada no se cuenta como tal).

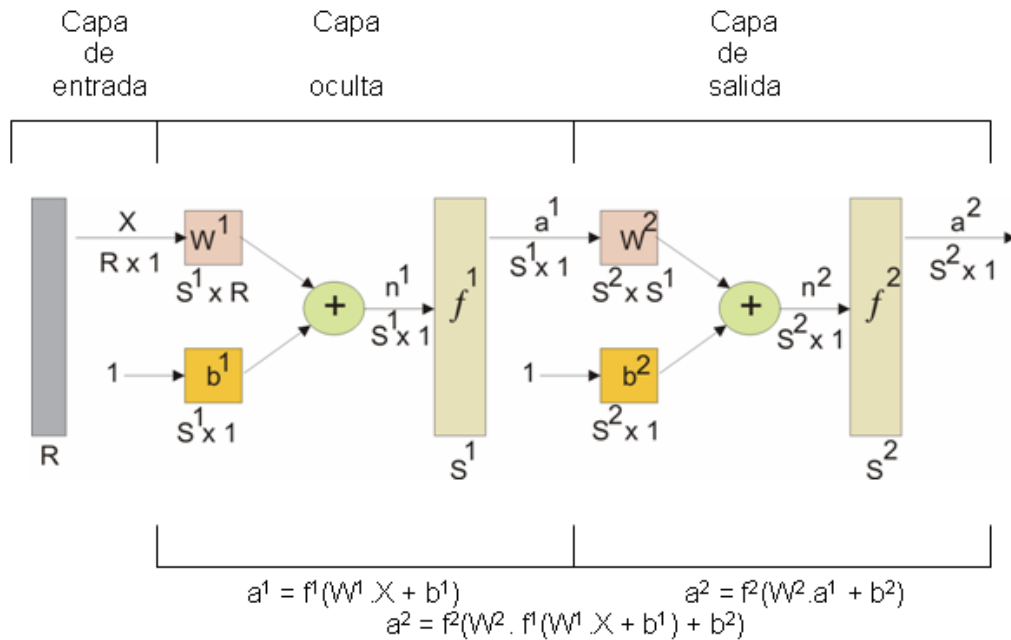


Figura 2.5.- Red de dos capas (diagrama compacto).

La regla de aprendizaje para una red Backpropagation es una generalización del algoritmo LMS, efectuando una actualización de pesos y ganancias en base al error cuadrático medio. Se trata de un aprendizaje supervisado por lo que es necesario contar con un conjunto de entrenamiento, el cual debe poseer pares de valores de entrada y su correspondiente valor de salida deseada, es decir:

$$\{ (x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_q, y_q) \} \quad (2.10)$$

donde x_q es la entrada q a la red e y_q es la correspondiente salida deseada.

Cada patrón de entrenamiento se propaga a través de la red de acuerdo a lo mostrado en las Figuras 2.4 y 2.5, con el fin de obtener una respuesta en la capa de salida. La misma se compara con las salidas deseadas para calcular el error en el aprendizaje. Este error se utiliza para la actualización de los pesos y ganancias de manera tal que, al final del entrenamiento, producirán la respuesta más satisfactoria a todos los patrones de entrenamiento. Para poder efectuar dicha actualización, se minimiza el error cuadrático medio en cada iteración del proceso de aprendizaje.

Como se indicó más arriba, al comienzo del aprendizaje, se le presenta a la red un patrón de entrenamiento:

$$X = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_i \\ \vdots \\ x_q \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

(en éste caso, se trataría de un vector de entrada de q componentes).

Este patrón de entrenamiento se propaga a través de las conexiones existentes entre cada una de las neuronas de la capa de entrada y las neuronas de la capa oculta siguiente, produciendo una entrada neta n en cada una de dichas neuronas, según :

$$n_j^o = \sum_{i=1}^q W_{ji}^o x_i + b_j^o \quad (2.12)$$

o : representa la capa oculta

W_{ji}^o : peso sináptico entre la componente i de la entrada con la neurona j de la capa oculta

x_i : componente i del vector X que contiene el patrón de entrenamiento de q componentes

b_j^o : ganancia de la neurona j de la capa oculta

A su vez, cada neurona de la capa oculta tiene una salida dada por:

$$a_j^o = f^o \left[\sum_{i=1}^q W_{ji}^o x_i + b_j^o \right] \quad (2.13)$$

Las salidas a_j^o de las neuronas de la capa oculta (de m componentes) son las entradas (multiplicadas por los respectivos pesos) a las neuronas de la capa de salida :

$$n_k^s = \sum_{j=1}^m W_{kj}^s a_j^o + b_k^s \quad (2.14)$$

s : indica la capa de salida

W_{kj}^s : peso que une la neurona j de la capa oculta con la neurona k de la capa de salida

a_j^o : salida de la neurona j de la capa oculta

b_k^s : ganancia de la neurona k de la capa de salida.

n_k^s : entrada neta a la neurona k de la capa de salida

Finalmente, la red produce una salida, donde cada neurona de dicha capa, responde a la ecuación:

$$a_k^s = f^s \left(n_k^s \right) \quad (2.15)$$

El error se calcula restando a cada valor de salida deseado el correspondiente de la neurona de salida, es decir:

$$\delta_k = (y_k - a_k^s) \quad (2.16)$$

El error cuadrático medio debido a cada uno de los patrones X propagados, estará dado por:

$$e_x^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^q (\delta_k)^2 \quad (2.17)$$

e_x^2 : error cuadrático medio para cada patrón de entrada X

δ_k : error de la neurona k de la capa de salida

Este proceso se repite para el número total de patrones de entrenamiento (r), obteniéndose el error cuadrático medio total descrito por:

$$e^2 = \sum_{x=1}^r e_x^2 \quad (2.18)$$

e^2 : error total en el proceso de aprendizaje luego de una iteración

El error generado por la red, será función del valor de los pesos. Si existen g pesos, se generará un espacio de $g+1$ dimensiones. Al evaluar en un punto de dicha superficie el gradiente del error, se tendrá la dirección en la cual la función error tendrá el mayor crecimiento. Dado que durante el aprendizaje lo que se busca es minimizar el

error, debe tomarse la dirección negativa del gradiente con el fin de obtener la mayor disminución del error posible. Luego, la corrección de los pesos, vendrá dada por:

$$W_{k+1} = W_k - \alpha \nabla e_x^2 \quad (2.19)$$

donde α es un parámetro (con valores entre 0 y 1), que regula la velocidad del aprendizaje de la red. Si dicho parámetro es muy pequeño, la red deberá realizar un mayor número de iteraciones hasta que converja en el valor mínimo del error; por el contrario, si el valor es muy grande, puede suceder que la red permanezca oscilando alrededor de dicho mínimo. Por ello, generalmente se varía su valor con el transcurso del entrenamiento: se comienza con valores pequeños y a medida que progresan las iteraciones y va disminuyendo el error, se va incrementando el valor del parámetro.

El gradiente negativo del error se calcula como la derivada del mismo respecto a cada uno de los pesos de la red, para el caso de la capa de salida, los mismos se calcularán mediante:

$$-\frac{\partial e_x^2}{\partial W_{kj}^s} = -\frac{\partial}{\partial W_{kj}^s} \left(\frac{1}{2} \sum_{k=1}^m (y_k - a_k^s)^2 \right) = (y_k - a_k^s) \frac{\partial a_k^s}{\partial W_{kj}^s} \quad (2.20)$$

donde

$$\frac{\partial a_k^s}{\partial W_{kj}^s} = \frac{\partial a_k^s}{\partial n_k^s} \frac{\partial n_k^s}{\partial W_{kj}^s} \quad (2.21)$$

Con lo cual

$$-\frac{\partial e_x^2}{\partial W_{kj}^s} = (y_k - a_k^s) \frac{\partial a_k^s}{\partial n_k^s} \frac{\partial n_k^s}{\partial W_{kj}^s} = (y_k - a_k^s) f'^s(n_k^s) a_j^o \quad (2.22)$$

Dado que en la ecuación anterior es necesario calcular la derivada de la función de transferencia, en una red con éste tipo de aprendizaje, es necesario que dichas funciones sean continuas. Para una red backpropagation, las funciones más utilizadas y que cumplen con dicha condición son, para el caso de las neuronas de las capas ocultas, la sigmoide logarítmica (*logsig*) y la tangente sigmoidea hiperbólica (*tansig*), mientras que para la capa de salida, la función lineal (*purelin*) (presentadas en el ítem **3.2**). Sus derivadas son:

$$\begin{aligned} \text{logsig} &\Rightarrow f'(n) = f(n)(1 - f(n)) = a(1 - a) \\ \text{tansig} &\Rightarrow f'(n) = 1 - (f(n))^2 = (1 - a^2) \\ \text{purelin} &\Rightarrow f'(n) = 1 \end{aligned} \quad (2.23)$$

En la expresión anterior del gradiente negativo del error para la capa de salida, los dos primeros términos de la derecha se conocen como “sensibilidad de la capa de salida” y se representan mediante la letra **S**, es decir:

$$-\frac{\partial e_x^2}{\partial W_{kj}^s} = (y_k - a_k^s) f'^s(n_k^s) a_j^o = S_k^s a_j^o \quad (2.24)$$

El algoritmo backpropagation (o de propagación inversa), recibe su nombre debido a que el error se propaga en sentido inverso a la propagación de la información; es decir, mientras ésta última avanza desde la capa de entrada a la capa de salida, el error comienza a propagarse desde esta última capa hacia la de ingreso. Una vez calculada la corrección para los pesos de la capa de salida, comienza el cálculo para los pesos de la capa oculta más próxima a la capa de salida, mediante:

$$-\frac{\partial e_x^2}{\partial W_{ji}^o} = -\frac{\partial}{\partial W_{ji}^o} \left[\frac{1}{2} \sum_{k=1}^m (y_k - a_k^s)^2 \right] = \sum_{k=1}^m (y_k - a_k^s) \frac{\partial a_k^s}{\partial W_{ji}^o} \quad (2.25)$$

Dado que los valores de salida de la red no son función explícita de los pesos de la capa oculta, para calcular la última derivada hay que aplicar la regla de la cadena, es decir:

$$\frac{\partial a_k^s}{\partial W_{ji}^o} = \frac{\partial a_k^s}{\partial n_k^s} \frac{\partial n_k^s}{\partial a_k^o} \frac{\partial a_k^o}{\partial n_j^o} \frac{\partial n_j^o}{\partial W_{ji}^o} \quad (2.26)$$

Con lo cual

$$-\frac{\partial e_x^2}{\partial W_{ji}^o} = \sum_{k=1}^m (y_k - a_k^s) \frac{\partial a_k^s}{\partial n_k^s} \frac{\partial n_k^s}{\partial a_k^o} \frac{\partial a_k^o}{\partial n_j^o} \frac{\partial n_j^o}{\partial W_{ji}^o} \quad (2.27)$$

Explicitando cada una de las derivadas de esta expresión, se obtiene el gradiente del error para la capa oculta:

$$-\frac{\partial e_x^2}{\partial W_{ji}^o} = \sum_{k=1}^m (y_k - a_k^s) f'^s(n_k^s) W_{kj}^s f'^o(n_j^o) x_i \quad (2.28)$$

y reemplazando la sensibilidad de la capa de salida, se tiene:

$$-\frac{\partial e_x^2}{\partial W_{ji}^o} = \sum_{k=1}^m S_k^s W_{kj}^s f'^o(n_j^o) x_i \quad (2.29)$$

Al igual que lo indicado para el caso de las neuronas de la capa de salida, también aquí se define una “sensibilidad de la capa oculta”, por:

$$S_j^o = f'^o(n_j^o) \sum_{k=1}^m S_k^s W_{kj}^s \quad (2.30)$$

Con lo cual la expresión del gradiente del error para la capa oculta queda expresada por:

$$-\frac{\partial e_x^2}{\partial W_{ji}^o} = S_j^o x_i \quad (2.31)$$

El paso siguiente es la corrección de los pesos de todas las capas, comenzando por la capa de salida. La actualización de los pesos y ganancias para ésta capa están dados por:

$$\begin{aligned} W_{kj}(t+1) &= W_{kj}(t) - 2\alpha S_k^s a_j^s \\ b_k(t+1) &= b_k(t) - 2\alpha S_k^s \end{aligned} \quad (2.32)$$

Luego se procede a actualizar los pesos y ganancias de la capa oculta mediante:

$$\begin{aligned} W_{ji}(t+1) &= W_{ji}(t) - 2\alpha S_j^o x_i \\ b_j(t+1) &= b_j(t) - 2\alpha S_j^o \end{aligned} \quad (2.33)$$

Con el fin de evitar oscilaciones, sobre todo en la zona cercana al mínimo, se le agrega al sistema un filtro pasa bajos, del tipo:

$$z(k) = \gamma z(k-1) + (1-\gamma) y(k) \quad (2.34)$$

donde $y(k)$ es la entrada al filtro, $z(k)$ su salida y γ es el coeficiente del filtro (también conocido como coeficiente de momentum), con valores en el intervalo $[0,1]$. Con ello, las correcciones de pesos y ganancias serán:

$$\begin{aligned} W_{kj}(t+1) &= W_{kj}(t)(1+\gamma) - 2(1-\gamma)\alpha S_k^s a_j^s \\ b_k(t+1) &= b_k(t)(1+\gamma) - 2(1-\gamma)\alpha S_k^s \end{aligned} \quad (2.35)$$

y

$$\begin{aligned} W_{ji}(t+1) &= W_{ji}(t)(1+\gamma) - 2(1-\gamma)\alpha S_j^o x_i \\ b_j(t+1) &= b_j(t)(1+\gamma) - 2(1-\gamma)\alpha S_j^o \end{aligned} \quad (2.36)$$

8.- Desarrollo del programa

Para confeccionar el programa de la red neuronal artificial backpropagation con momentum y esquema de aprendizaje en serie empleado en esta Tesis se utilizó el software MatLab®. Dicho programa se transcribe en los Anexos.

3.- MODELO DE RADIACION

	Página N°
1.- Introducción	3-2
2.- Radiación recibida en el tope de la atmósfera	3-4
3.- Radiación solar sobre la tierra considerando nubosidad	3-9
4.- Programa de cálculo	3-11
5.- Estratificación y estabilidad térmica	3-11

1.- Introducción

El submodelo de radiación fue implementado siguiendo la metodología propuesta por Markofsky y Harleman (1971), Zison et al. (1972), Stefan y Ford (1975) y Harleman (1982) y es una modificación del desarrollado en Kieffer (2000).

Un cuerpo de agua intercambia calor con el medio circundante por medio de radiación de onda corta y larga, conducción y evaporación (Edinger, et al., 1968). En la Figura 3.1 se presentan estos componentes (Henderson Sellers, 1984).

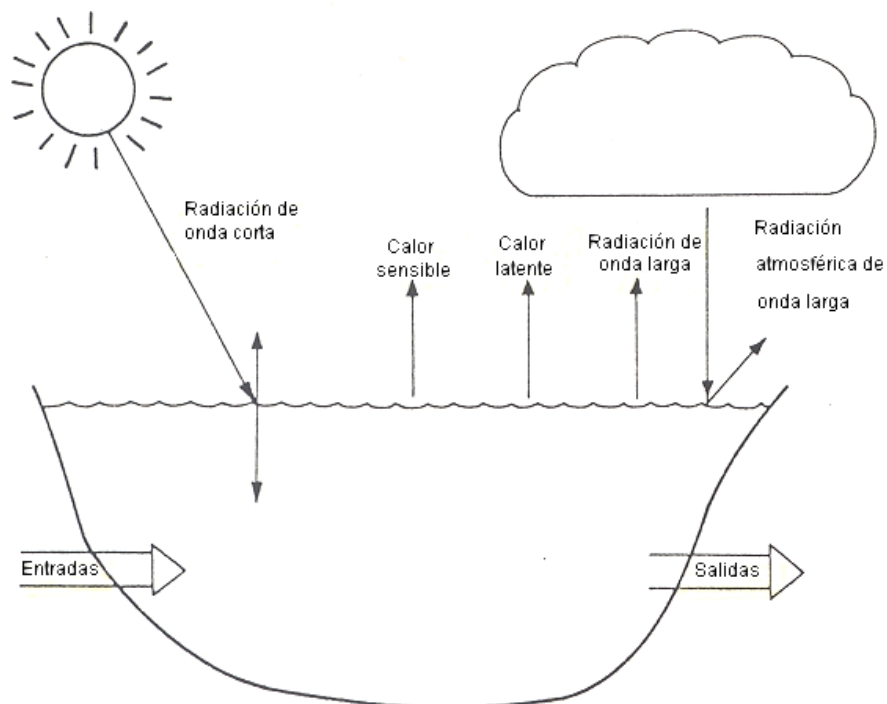


Figura 3.1.- Componentes del intercambio de calor en la superficie de un cuerpo de agua léntico (Modificado de Henderson Sellers, 1984).

Los procesos de intercambio de calor ocurren principalmente en la interfase aire – agua. Haciendo la sumatoria de todos los procesos de intercambio de calor, se obtiene la velocidad neta de intercambio por unidad de área superficial (Edinger, et al., 1968; Wunderlich, 1972; Zison, 1978, Henderson Sellers, 1984):

$$\phi_n = \phi_s - \phi_{sr} + \phi_a - \phi_{ar} - \phi_{br} - \phi_e \pm \phi_c \quad (3.1)$$

donde:

- ϕ_n : flujo neto de intercambio de calor
- ϕ_s : radiación solar de onda corta
- ϕ_{sr} : radiación de onda corta reflejada
- ϕ_a : radiación de onda larga desde la atmósfera
- ϕ_{ar} : radiación de onda larga reflejada
- ϕ_{br} : radiación emitida por el cuerpo de agua
- ϕ_e : energía utilizada por la evaporación
- ϕ_c : transferencia de radiación por convección

Todos los términos ϕ poseen unidades de energía sobre área y tiempo. Cada uno de los términos del miembro derecho de la ecuación (3.1), pueden ser calculados a partir de relaciones semi-teóricas, ecuaciones empíricas y datos meteorológicos (Zison, 1978, Henderson Sellers, 1984). Los cuatro primeros términos de la derecha se conocen como radiación global, y son independientes de la temperatura del cuerpo de agua. Pueden obtenerse como medida directa o mediante cálculo. Debido a que el fin perseguido en esta Tesis fue encontrar la relación entre la radiación recibida y la generación de fito-toxinas, el modelo de

radiación sólo calcula estos cuatro términos. Para el modelo implementado, se prefirió calcular el término de radiación global en lugar de tomarlo como variable de entrada dado que no siempre existen medidas de éste parámetro, debiéndose en esos casos realizar aproximaciones para cada uno de los cuerpos de agua de interés.

2.- Radiación recibida en el tope de la atmósfera

Todas las ecuaciones de éste item fueron tomadas del trabajo del Wunderlich (1972). En una localidad y a un tiempo t, la intensidad de la radiación solar sobre un plano horizontal en el tope de la atmósfera está dada por:

$$q_{0t} = \frac{I_0}{r^2} \text{sen } \alpha \quad (3.2)$$

donde :

q_{0t} : intensidad de la radiación por unidad de tiempo y área, (kJ/m²/min)

I_0 : constante solar (81.2 kJ/m²/min)

r : radio vector = relación de la distancia actual tierra-sol a la distancia media (adimensional)

α : altitud solar, (radianes)

El radio vector está dado por :

$$r = 1 + 0.017 \cos\left(\frac{2\pi}{365}(186 - D)\right) \quad (3.3)$$

donde D es el día juliano ($1 \geq D \geq 365$).

Por otra parte, la altitud solar está dada por:

$$\sin \alpha = \sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \cos h \quad (3.4)$$

donde :

φ : latitud, (radianes)

δ : declinación solar, (radianes)

h : ángulo horario local, (radianes)

La declinación solar está dada por :

$$\delta = 23.45 \left(\frac{\pi}{180}\right) \cos \left[\frac{2\pi}{365}(172 - D)\right] \quad (3.5)$$

Para poder calcular la altitud solar debe conocerse el ángulo horario local (AHL). Este es el ángulo medido hacia el oeste, alrededor del eje de la esfera celeste desde el meridiano del punto de observación al meridiano del sol. El tiempo solar medio de las 12.00 horas corresponde a $AHL = 0$. Luego, existe la siguiente relación entre el tiempo y el ángulo horario :

$$TSML = AHL - 12 \quad (3.6)$$

si el sol se encuentra al este del meridiano de la localidad y, si se encuentra al oeste será :

$$TSML = AHL + 12 \quad (3.7)$$

donde :

TSML : tiempo solar medio, local.

La relación entre el tiempo estándar y el solar medio local es :

$$TSML = TS - DTLS \quad (3.8)$$

$$DTLS = \frac{\zeta}{15} (LMS - LML) \quad (3.9)$$

con :

TS : tiempo estándar de la zona en la cual se encuentra la localidad.

Medido en horas, desde medianoche (0 :00) hasta las 24.00 horas.

DTLS : diferencia de tiempo entre los meridianos locales y estándar, en horas.

LMS : longitud del meridiano estándar, en grados.

LML : longitud del meridiano local, en grados.

ζ : -1 para longitud oeste

ζ : +1 para longitud este

Luego el ángulo horario local resulta :

$$AHL = TS + 12 - DTSL \quad (3.10)$$

para cuando el sol se encuentra al este del LML y :

$$AHL = TS - 12 - DTSL \quad (3.11)$$

para cuando el sol se encuentra al oeste del LML.

Expresado en radianes, el ángulo horario local queda :

$$h(\text{radianes}) = \frac{\pi}{12} AHL \quad (3.12)$$

Para un dado período $\Delta t = t_2 - t_1$ la radiación extraterrestre total puede calcularse integrando la ecuación (3.2) :

$$q_{0,\Delta t} = \int_{t_1}^{t_2} q_{0,t} dt$$

$$= \frac{I_0}{r^2} \left[(t_2 - t_1) \sin \varphi \sin \delta + \frac{12}{\pi} \cos \varphi \cos \delta (\sin h_2 - \sin h_1) \right] \quad (3.13)$$

donde h_1 y h_2 se calculan mediante (3.12).

A fin de cuantificar el promedio diario de radiación es necesario tener en cuenta el amanecer, anochecer y duración del día solar. El amanecer es definido como el momento en que el centro del sol se encuentra a la altura del horizonte. Dada la posible existencia de obstáculos o exposición del sitio, la altitud solar en ese momento podrá ser tal que $\alpha_{am} \geq \leq 0$.

A partir de la ecuación (3.2.4) se tiene :

$$\cos h_m = \frac{\sin \alpha_{am} - \sin \varphi \sin \delta}{\cos \varphi \cos \delta} = \cos h_{am}^i \quad (3.14)$$

con :

α_m : altitud solar al amanecer (o altitud solar del horizonte). Para horizonte sin obstáculos $\alpha_m = 0$. Si el horizonte está obstruido $\alpha_m > 0$. Si la refracción es importante $\alpha_m < 0$

δ : declinación diaria media, en radianes

h_{am} : ángulo horario del amanecer medido hacia el oeste, a partir del meridiano celeste ($\pi < h_{am} < 2\pi$)

h'_{am} : ángulo horario complementario del amanecer, $< \pi/2$.

Si $\cos(h'_{am}) < 0$, $\pi < h_{am} < 3/2 \pi$. En este caso:

$$h_{am} = \pi + |h'_{am}| \quad (3.15)$$

Si $\cos(h'_{am}) > 0$, $3/2 \pi < h_{am} < 2 \pi$ y :

$$h_{am} = 2\pi - h'_{am} \quad (3.16)$$

Si se asume que la altitud solar del atardecer es igual al del amanecer ($\alpha_{am} = \alpha_{at}$), las ecuaciones (3.14) y (3.16) también darán el ángulo horario del atardecer :

$$h_{at} = \arccos \frac{\sin \alpha_{at} - \sin \varphi \sin \delta}{\cos \varphi \cos \delta} \quad (3.17)$$

El ángulo horario del atardecer es $0 < h_{at} < \pi$. Si la ecuación (3.17) da un valor negativo, debe sustraerse este valor de π para obtener h_{at} .

El tiempo estándar de amanecer será, a partir de las ecuaciones (3.10) y (3.11) :

$$TSAM = \frac{12}{\pi} h_{am} - 12 + DTSL \quad (3.18)$$

y el del atardecer :

$$TSAT = \frac{12}{\pi} h_{at} + 12 + DTSL \quad (3.19)$$

La duración del día solar será entonces :

$$\begin{aligned} S_0 &= TSAT - TSAM \\ &= 24 + \frac{12}{\pi} (h_{at} - h_{am}) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Si $h_{am} = 2\pi - h_{at}$ ó $\alpha_{am} = \alpha_{at}$, entonces :

$$S_0 = \frac{24}{\pi} h_{at} \quad (3.21)$$

con S_0 en horas.

Finalmente, para calcular los promedios diarios de radiación solar, será necesario integrar la ecuación (3.2) desde el amanecer hasta el atardecer. Asumiendo que $h'_{at} = h_{am}$, se tendrá que $t_2 - t_1 = 24/\pi h_{at}$. Si $h_2 = h_{at}$ y $h_1 = h_{am} = 2\pi - h'_{am} = 2\pi - h_{at}$, se tiene :

$$q_{0diario} = 24 \frac{I_0}{r^2} (h_{at} \sin \varphi \sin \delta + \cos \varphi \cos \delta \sin h_{at}) \quad (3.22)$$

donde $q_{0diario}$ es la radiación solar extraterrestre total diaria en $\text{kJ/m}^2/\text{día}$.

3.- Radiación solar sobre la tierra considerando nubosidad

La radiación solar recibida al tope de la atmósfera es atenuada en su paso a través de la misma por scattering y absorción en moléculas de gas, vapor de agua y partículas de polvo. Esta atenuación puede ser aproximadamente descrita por la ley de Beer, recordando que la misma solo es rigurosamente válida para radiación monocromática. Por otra parte, otro factor de atenuación de la radiación es la existencia de nubes. En general, todos los métodos para

considerar nubosidad tienen en cuenta el porcentaje de cielo cubierto pero no otros factores, tales como espesor, tipo y reflectividad de las nubes.

Utilizando el método empírico propuesto por Penman (1948), la ecuación de la radiación incidente sobre la tierra tiene la forma:

$$\phi_s = q_{0diario} \left(a + b \frac{n}{D} \right) (1 - 0.65 C^2) \quad (3.23)$$

$$n = 12 + (9.1410^{-2} + 4.0310^{-2} \varphi + 1.0510^{-3} \varphi^2 - 3.3910^{-5} \varphi^3 + 6.0610^{-7} \varphi^4) \text{sen}(t + \gamma)$$

donde:

a,b: parámetros

$a = 0.29 \cos \varphi$; $b = 0.28$ (Henderson Sellers, 1984)

n: duración del día medio (Straskraba y Gnauck, 1985)

$D = n_{\max}$

φ : latitud geográfica (en grados)

$\gamma = 100$ (hemisferio Sur); 280 (hemisferio Norte)

C: cobertura por nubes (valor entre 0 y 1)

De esta radiación neta que llega a la superficie de la tierra, la radiación de onda corta disponible en la superficie del agua, puede expresarse como (Henderson-Sellers, 1984):

$$\phi_{oc} = (\phi_s - \phi_{sr}) = \phi_s (1 - A_s) \quad (3.24)$$

con A_s = reflectividad (aproximadamente igual a 0.06 de acuerdo a Henderson Sellers, 1984).

El cálculo de la cobertura de nubes se realiza generando dicha cobertura en forma aleatoria, a partir de datos históricos, de los cuales se extrajo el valor de cobertura media anual (0.44) y su desvío estándar (0.31067).

4.- Programa de cálculo

El programa para el cálculo de la radiación disponible en la superficie del cuerpo de agua se escribió utilizando el software MatLab ®, y se presenta en detalle en los Anexos.

5.- Estratificación y estabilidad térmica

Entre los factores físicos que determinan la evolución de los parámetros químicos y biológicos de un lago, las condiciones de mezcla vertical son de primordial importancia (Web y Suginozawa, 2001; Kirilin, 2002). Un lago puede presentar diferentes capas en profundidad debido a dos causas: ingreso de aguas con mayor/menor concentración de sales disueltas (en cuyo caso hablamos de estratificación química), o diferencia de acumulación de calor (que conocemos como estratificación térmica).

La existencia de estratificación da lugar a la formación de tres capas: una superior (epilimnio), una inferior (hipolimnio) y una intermedia (mesolimnio, que

contiene a la termoclina/quimioclina). En caso de existir estratificación, el modelo que se utilice deberá tener en cuenta estas tres capas y las interrelaciones entre las capas adyacentes.

El mezclado de las aguas de un lago ocurre mediante varios mecanismos, que incluyen la turbulencia inducida por el viento, el mezclado convectivo y el debido a la existencia de caudales ingresantes/egresantes (Martin y McCutcheon, 1999; Imboden y Wuest, 1995, Lawson y Anderson, 2007). La respuesta de un cuerpo de agua a estos mecanismos de mezcla depende a su vez de variables tales como las características morfométricas del lago y factores climáticos y meteorológicos (Kling, 1995; Imberger, 1994, 1998).

La mayor o menor capacidad de mezcla, surge de un balance entre el ingreso de energía cinética turbulenta y la resistencia al mezclado de la columna de agua, proveniente de las fuerzas de flotación como resultado de la estratificación térmica (o química). La resistencia a la mezcla (o estabilidad térmica/química), se define como el trabajo requerido para mezclar completamente la columna de agua. En presencia de baja estabilidad o alto ingreso de energía cinética, existe suficiente energía disponible como para producir el mezclado completo de las aguas del lago. Por el contrario, con altos valores de estabilidad o bajos ingresos de energía cinética, se observa la aislación de la capa inferior del lago con la atmósfera y el desarrollo de gradientes en los parámetros fisicoquímicos, químicos y biológicos (Wetzel, 2001; Lawson y Anderson, 2007).

La energía potencial asociada a la existencia de estratificación puede calcularse mediante (Ford y Johnson, 1986; Ford, 1990):

$$E_P = \int_0^{z_m} g z A(z) \rho(z, t) dz \quad (3.25)$$

donde.

g: aceleración de la gravedad (ms^{-2})

z_m : profundidad máxima (m)

z: altura de la capa, medida desde el fondo (m)

$A(z)$: área de la capa, a la profundidad z (m^2)

$\rho(z,t)$: densidad a la altura z y al tiempo t (kg.m^{-3})

La definición anterior de energía potencial presenta limitaciones cuando se la aplica a cuerpos lóticos de grandes superficies, dado que las variaciones de las áreas influyen mucho más en el valor de E_p que las pequeñas diferencias en los valores de las densidades. Es por ello que se utiliza el concepto de estabilidad de Schmidt, que puede calcularse mediante (Idso, 1973, Walker, 1974):

$$S = \frac{g}{A_0} \int_0^{z_m} - (z - z^*) (\rho - \rho^*) A(z) dz \quad (3.26)$$

donde:

ρ^* : densidad media (promediada en volumen) (kg.m^{-3})

z^* : profundidad a la que se presenta la densidad media (m);

A_0 : área superficial del lago (m^2)

$$z^* = \frac{\int_0^{z_m} z A(z) dz}{\int_0^{z_m} A(z) dz} \quad (3.27)$$

$$Q^n = \frac{\int_0^{2\pi} \rho(z) A(z) dz}{\int_0^{2\pi} A(z) dz} \quad (3.28)$$

La densidad del agua ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) a una dada temperatura (T , $^{\circ}\text{C}$) puede calcularse mediante la fórmula:

$$\rho_T = 1000 \left[1 - \frac{T+229.9414}{500929.2 (T+69.12963)} (T - 3.9863)^2 \right] \quad (3.29)$$

El ingreso de energía cinética debida a la acción del viento puede cuantificarse a través de la relación dada por Lawson y Anderson (2007):

$$E.C.V = C_k \rho_w \left(\frac{C_D \rho_a}{\rho_w} \right)^{3/2} V_V^3 \quad (3.30)$$

$E.C.v.$: energía cinética debida al viento ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$)

C_k : coeficiente de eficiencia de transferencia de energía (adimensional)

C_D : coeficiente de arrastre (adimensional)

ρ_w : densidad del agua (kg m^{-3})

ρ_a : densidad del aire (kg m^{-3})

V_V : velocidad del viento (m s^{-1})

mientras que el ingreso teórico de energía cinética debido a la entrada de caudales por bombeo, pueden ser calculados mediante la fórmula propuesta por Imboden (1980):

$$E.C.B = \frac{Q_B V_B^2 \rho_w}{2 A_0} \quad (3.31)$$

$E.C_B$: energía cinética entregada por bombeo ($W m^{-2}$)

Q_B : caudal de bombeo ($m^3 s^{-1}$)

V_B : velocidad de salida del agua de la bomba ($m s^{-1}$)

En la actualidad el metalimnio no es visto como una capa única, donde ocurre el mayor gradiente de temperatura/concentración, sino que es considerado como un sistema multiestratificado (sin diferencia neta con el epilimnio) y donde una de las capas más importantes puede ser la termoclina, pero que también existen numerosas capas con menores gradientes térmicos que se denominan estructuras térmicas secundarias (Margalef, 1983, Armengol y Dolz, 2004). Si la entrada de energía cinética no es suficiente para romper la estabilidad y mezclar una capa con la adyacente, esa energía se invierte en producir oscilaciones u ondas internas cuya frecuencia está definida por el coeficiente de Brunt – Vaisala o frecuencia de flotación (Armengol y Dolz, 2004; Martin et al, 2011) y que se define como la frecuencia máxima a la que un volumen de agua puede oscilar cuando es sometido a desplazamientos verticales fuera de su posición de equilibrio. Este parámetro es una medida típica muy utilizada, de la estratificación por densidad (Kalff, 2002):

$$N = \sqrt{\frac{g}{\rho^3} \frac{d\rho}{dz}} \quad (3.32)$$

N : frecuencia de Brunt Vaisala (s^{-1})

Con el fin de elegir el tipo de modelo de fugacidad a emplear (de capa única o multicapa), es necesario previamente analizar los parámetros presentados en éste párrafo, lo que se efectúa en el Capítulo 6 de esta Tesis.

4.- MODELO DE CIANOBACTERIAS Y MICROCISTINA-LR

Página N°

1.- Introducción	4-2
2.- Las cianobacterias	4-4
3.- Modelos de cianobacterias	4-10
4.- Las cianotoxinas	4-13
5.- Modelos de cianotoxinas	4-22
6.- Modelos de cianofíceas y de generación de microcistina LR	4-24

1.- Introducción

Si bien la producción primaria debida al fitoplancton es la base de la cadena alimentaria en los ecosistemas acuáticos, los modelos predictivos respecto a la dinámica del desarrollo de dichos productores, están más orientados hacia el conocimiento de los posibles problemas que trae su aumento exuberante, antes que como sostén de la vida de los cuerpos de agua. Los problemas como este, consecuencia de la eutroficación, han sido encarados por numerosos investigadores desde que se tuvo conciencia cierta de los problemas ligados a dicho fenómeno.

Respecto a su estado trófico, los cuerpos de agua continentales se clasifican como eutróficos u oligotróficos. Si bien ambos términos están relacionados con la mayor o menor concentración de nutrientes que permiten el desarrollo de las plantas acuáticas, su utilización depende mucho de quien los emplea, porque con más generalidad se usan para indicar las características de un lago o embalse con motivo del desarrollo (o nó) del fitoplancton o las macrófitas. El boom de las modelizaciones ligadas a la eutroficación comienza en las décadas de los '60 y '70, con los trabajos de Sawyer (1966), Vollenweider (1969, 1975, 1976), Brylinsky y Mann (1973), Imboden (1974), Dillon y Rigler (1975), Sonzogni et al. (1975), Larsen y Mercier (1976), Chapra (1977), Straskaba (1978), Lewis y Nir (1978), Ku et al (1978) y Uttormark (1979).

Si bien los cuerpos lénticos siguen una evolución natural a medida que aumenta la edad del lago, desde oligotróficos a eutróficos en lo que se conoce como

eutroficación natural; debido a la influencia humana aumentó la cantidad de cuerpos de agua culturalmente eutróficos. Mientras la eutroficación natural es un proceso sumamente lento, que puede llegar a ocurrir luego de varios cientos o miles de años, el debido a la acción antrópica sobre las cuencas de aporte de lagos y embalses se alcanza en años o a lo sumo décadas.

La productividad de un cuerpo de agua depende fundamentalmente de la radiación solar, la temperatura, la morfología del cuerpo de agua y la concentración de los nutrientes presentes en el agua. Los requerimientos de nutrientes de las plantas acuáticas son bastante similares a los de las plantas terrestres (Lee, 1973), excepto por la necesidad de potasio de las terrestres. Por otro lado, las plantas acuáticas difieren con algunas de las terrestres en que ellas pueden tomar con igual facilidad nitrógeno en forma de NH_4^+ y NO_3^- , mientras que algunas plantas terrestres utilizan sólo nitratos. Además, las cianofíceas tienen la capacidad de tomar el nitrógeno molecular directamente.

De los cationes y aniones que permiten el desarrollo de las plantas acuáticas, si se realiza para ellos una relación entre las concentraciones medias disponibles en los cuerpos de agua y las concentraciones medias requeridas, se observa que en general, los dos nutrientes limitantes son el fósforo y el nitrógeno. Debido a ello, los modelos de eutroficación se orientaron en general a evaluar las relaciones entre el suministro de nitrógeno y/o fósforo al cuerpo de agua y la respuesta trófica del mismo (Rast y Lee, 1977; Jones y Backmann, 1976; Larsen y Mercier, 1976; Thomann et al, 1976; Frisk et al, 1980; Higgins y Kim, 1981; Jorgensen et al, 1981; Sonzogni et al, 1982; Paloheimo y

Zimmerman, 1983; Ortiz Casas y Peña Martínez, 1984; Jorgensen et al, 1986; Loga, 1989; Chapra y Canale, 1991; Meyer y Rossouw, 1992; Bach et al, 1994; Rast y Thornton, 1996; Canale y Seo, 1996; Cloot y Roos, 1996; Hellstrom, 1996).

2.- Las cianobacterias

Las cianobacterias son procariotas fotosintetizadoras que poseen la habilidad de sintetizar clorofila “a” (Whitton y Potts, 2000). También forman ficocianinas (o ficobiliproteínas), proteínas con grupos prostéticos tetrapirrólicos lineales (bilinas) unidas covalentemente a residuos de cisteína (Bermejo et al, 2002); que les da el color azulado a estos organismos y explica el nombre común con el cual se las conoce: algas verde – azules.

Las cianobacterias tienen una distribución cosmopolita (Sinha y Hader, 2008) dado que se encuentran en estuarios, ríos, embalses y lagos desde el trópico hasta las regiones árticas y antárticas. Asimismo, las cianobacterias tienen la capacidad de formar vesículas gaseosas (vacuolas) mediante las cuales pueden regular la profundidad de flotación en respuesta a cambios en las condiciones ambientales (Cortés-Altamirano et al, 1995); reducir las pérdidas por sedimentación (Reynolds, 1984b) y acceder a las mejores condiciones de luz (Dadone y Tell, 1995) y nutrientes (Fuenmayor et al, 2009).

Las cianobacterias con vacuolas que producen blooms superficiales son aquellas especies que forman grandes unidades de biomasa, ya sea colonias como con *Microcystis*, o agregados filamentosos como con *Anabaena* y *Aphanizomenon*. Los blooms superficiales periódicos de corto plazo pueden ocurrir como resultado de respuestas a eventos meteorológicos diarios o cambios cíclicos en la densidad de células (Oliver y Ganf, 1988). Estos blooms ocurren en las primeras horas de la mañana debido a la demanda respiratoria durante las horas de oscuridad, durante las cuales se consumen carbohidratos que actúan como sobrepesos contra la tendencia ascendente de las vesículas gaseosas. Si las colonias encuentran condiciones de luz favorables, acumulan carbohidratos con lo que las colonias descienden en profundidad al atardecer (Ganf, 1974; Walsby y McAllister, 1987; Walsby, 1972; 1987).

La velocidad específica máxima de crecimiento de las cianobacterias a 20°C va desde 0,4 días⁻¹ a 2,0 días⁻¹, rango similar al de las microalgas (diatomeas y algas verdes). Los cambios en las velocidades específicas de crecimiento entre los 10°C y los 20°C (q_{10}) para cultivos de microalgas y cianobacterias también son similares (Reynolds 1989, Reynolds e Irish, 1997). *Microcystis* muestra una excepción a estas similitudes, dado que tiene $q_{10} \cong 9$, y por ende un mínimo inferior de temperatura para su crecimiento (Thomas y Walsby, 1986; Robarts y Zahorí, 1987; Oliver y Ganf, 2000). Las células de *Microcystis* son esféricas u ovoides, con un diámetro que varía entre 3 y 9 μm (Reynolds et al., 1981) y se distribuyen en mucílago, organizados en colonias esféricas cuyo tamaño tiene gran influencia sobre la velocidad de movimiento vertical (Raboullie et al, 2003). En general, aquellas especies que presentan una velocidad

específica de crecimiento inferior a 1 d^{-1} tienen un ciclo celular altamente sincronizado con el ciclo diario (Chisholm y Costello, 1980; Chisholm, 1981; Vaultot et al, 1995; Vaultot y Marie, 1999).

La creencia de que las cianobacterias prefieren temperaturas elevadas parece ser errónea, debido a que dichas temperaturas están también asociadas a la estratificación térmica y la mezcla turbulenta, lo que influye sobre la flotabilidad de las cianobacterias.

Las cianobacterias se diferencian del resto de los organismos fotosintetizadores por su extraordinaria capacidad de capturar la radiación luminosa. La presencia de los pigmentos ficobilínicos les otorgan claras ventajas respecto a la posibilidad de captar radiación entre las bandas de los carotenoides y las clorofilas “b” y “c” (Figura N° 4.1).

Kohler (1992) mostró que la fotosíntesis superficial de *Microcystis* es inhibida a intensidades mayores a $1100 \mu\text{mol de fotones} / \text{m}^2 / \text{s}$ durante e inmediatamente después de períodos de mezcla pero la inhibición no fue observada después de dos o más días calmos. Kohler (1992) sugiere que *Microcystis* necesita dos días para adaptarse a altas radiaciones.

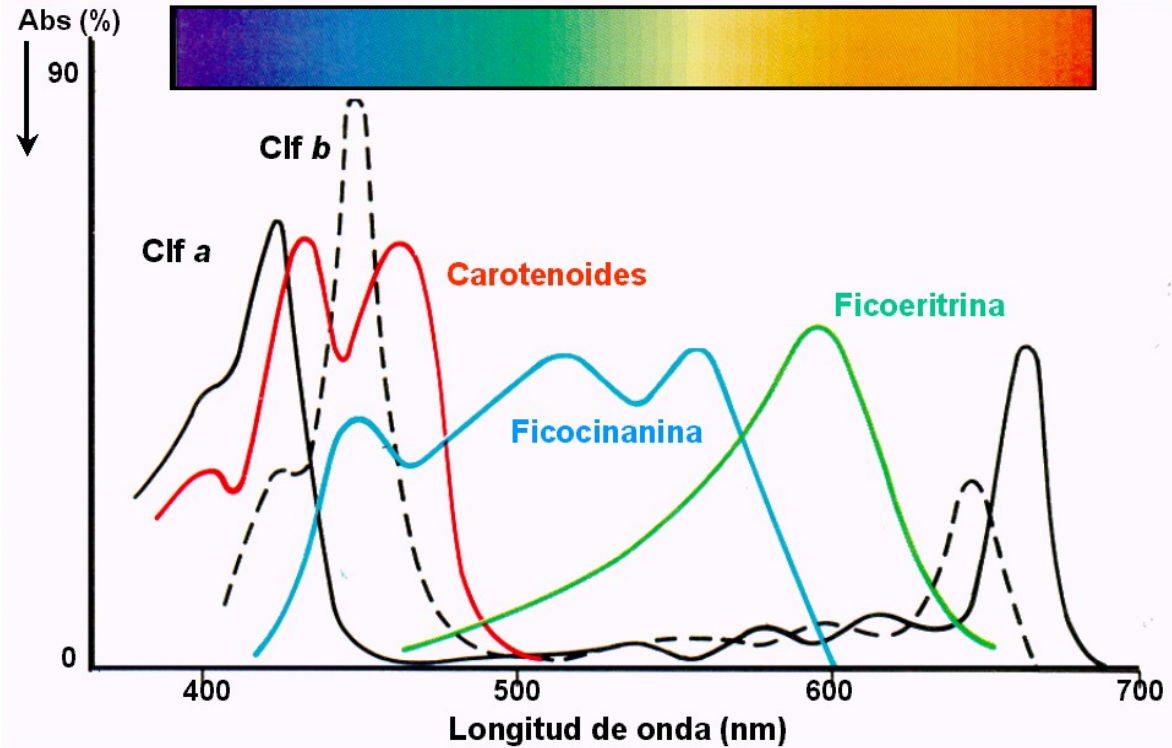


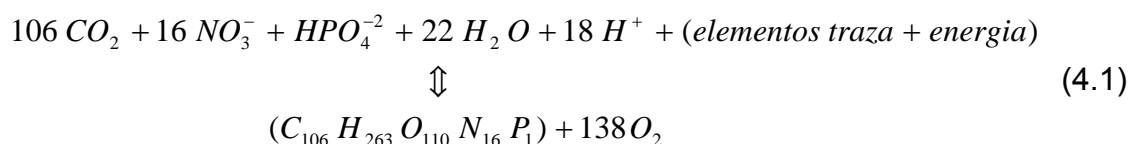
Figura N°4.1.- Espectros de absorción de los pigmentos fotosintéticos

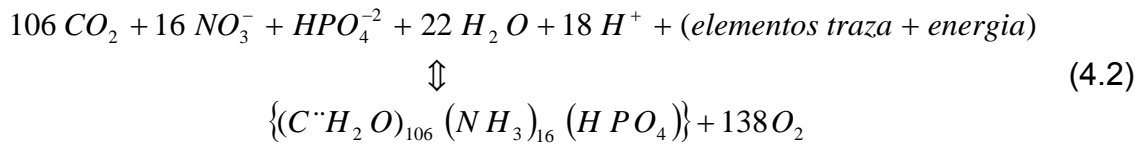
Según Oliver y Ganf (2000) la foto-inhibición ocurre cuando el fitoplancton recibe radiación muy por encima de aquella a la cual se aclimató. Las altas intensidades pueden reducir la funcionalidad de los centros de reacción y pueden ser de especial importancia para la flotabilidad de las cianobacterias, especialmente durante las floraciones superficiales durante las cuales las altas intensidades pueden permanecer por largos períodos. Si bien esta foto-inhibición fue demostrada en laboratorio y en cerramientos en campo, su impacto sobre las poblaciones naturales es difícil de cuantificar (Oliver y Ganf, 2000).

Respecto a los nutrientes, las cianobacterias tienen la capacidad de almacenarlos en épocas de concentraciones elevadas, consumiéndolos cuando escasean, de manera de mantener el ritmo de crecimiento. Con exceso de fósforo, las cianobacterias lo acumulan en forma de polifosfatos (Allen, 1984; Riegmann y Mur, 1984). Si bien esta capacidad se observa en otras algas, Lund (1965) sugirió que las cianobacterias lo hacen en mayor medida, lo que les da ventajas competitivas.

El nitrógeno es fundamental para las cianobacterias, dado que no solo es un nutriente esencial, sino que interviene en la formación de las vesículas gaseosas lo que afecta la capacidad de regulación de flotabilidad. El nitrógeno puede ser captado en forma de nitratos, nitritos, amonio y nitrógeno molecular, siendo el orden de preferencia $\text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{N}_2$ (Tandeau de Marsae y Houmard, 1993), pero cuando el amonio está disponible no asimilan otras fuentes de nitrógeno (Turpin, 1991; Ochoa de Alda et al, 1996). La capacidad que tienen algunas cianobacterias de fijar el nitrógeno les dá ventaja en su crecimiento frente al fitoplancton que no posee ésta habilidad (Bothe, et al., 2010; Flores y Herrero, 1994).

La materia orgánica fitoplanctónica tiene una relación C : N : P dada por la “relación de Redfield” y puede formarse de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Boudreau y Canfield, 1993; Stum y Morgan, 1996):





donde se observa la relación estequiométrica de C : N : P = 106 : 16 : 1. En lagos con relaciones muy bajas N : P la fijación de nitrógeno molecular no alcanza para obtener la relación de Redfield. Si bien es muy utilizada con fines predictivos, Horne y Commins (1987) argumentaron que por sí sola dicha relación no puede tomarse como indicadora de limitación de crecimiento. Al igual que con el fósforo, las cianobacterias tienen la capacidad de almacenar nitrógeno, por medio de un polímero de aspartato y arginina y de la ficocianina. En el Mar Báltico (Kuznetzov et al, 2008), se observó una rango en la relación C : N . P = (106 – 400) : (16 – 60) : 1. Schindler (1977) estableció que altas concentraciones de fósforo y bajas relaciones N : P, son favorables para el desarrollo de blooms de cianobacterias, mientras que Smith (1983) encontró que para lagos con relaciones N : P < 29 : 1 existe dominancia de cianobacterias, mientras que para relaciones N : P > 29 : 1, esto no ocurre. Posteriormente, Smith et al (1995), concluyeron que el límite debería ser N : P > 22 : 1.

Los carbohidratos acumulados por las cianobacterias actúan como contrapesos, debido a sus elevados pesos moleculares, contraponiéndose al efecto de las vacuolas. La dinámica diaria de estos carbohidratos está directamente ligada a la actividad fotosintética (Kromkamp et al, 1988; Ibeling et al, 1991, Thomas y Walsby, 1985, 1986; Van Rijn y Shilo, 1985; Deacon y Walsby, 1990; Konopha et al, 1993).

Existen numerosos trabajos que indican que las cianobacterias predominan dentro del fitoplancton, en aguas con pH elevado, lo que lleva a sustentar la hipótesis de mejores posibilidades competitivas de las algas verde – azules en situaciones de bajas concentraciones de CO₂ (King, 1970). Shapiro (1997) demostró que bajas concentraciones de CO₂ o elevado pH no inducen floraciones de cianobacterias, aunque su abundancia sí disminuye los niveles de CO₂. Algunas cianobacterias utilizan bicarbonato como fuente de carbono, pero contienen anhidrasas carbónicas que catalizan su deshidrogenación, convirtiéndolo a CO₂ que es utilizado dentro de la célula (Talling, 1976).

De todos los factores ambientales, el que más impacta en la fisiología de las cianobacterias es la luz, debido a las transiciones noche / día así como a los cambios menos regulares en la intensidad de la luz y a la calidad espectral de la misma (Glover et al., 1987).

3.- Modelos de cianobacterias

La National Rivers Authority (1990) resaltó en su reporte acerca de las cianobacterias, la necesidad de contar con un modelo debidamente validado para ser usado con fines de simular blooms bajo diferentes condiciones ambientales, así como verificar estrategias de manejo y control.

En general, cada especie tiene su propio ciclo de vida con demandas energéticas y nutricionales muy específicas, así como sensibilidades propias a las condiciones ambientales (Hense, 2010). Los géneros de cianobacterias que más comúnmente forman blooms incluyen a *Microcystis*, *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Oscillatoria* y *Nodularia*; aunque la mayoría de los modelos hacen hincapié en el género *Microcystis* (Easthope y Howard, 1999; Howard y Easthope, 2000; Raboullie et al, 2003).

Las condiciones ambientales tenidas en cuenta en los modelos de cianobacterias desarrollados incluyen: dinámica de nutrientes intra o extracelulares (Anderson y Lindquist, 1985; Lung y Paerl, 1988; McQuoid y Hobson, 1996; Kieffer et al (2000,b), Kuznetsov et al, 2008); clorofila (Patterson et al, 1994); regulaciones de flotación (Okada y Aiba, 1983; Kromkamp y Walsby, 1990); modelos de movimiento más crecimiento (Reynolds 1989; Howard, 1993; Howard et al, 1995; Reynolds e Irish, 1997); radiación (Easthope y Howard, 1999; Howard y Easthope, 2002; Thompson et al, 2009); temperatura del agua (O'Neil et al, 1972; Scavia y Park, 1976); modelos estadísticos (Kieffer et al, 2000 a); temperatura del agua, nutrientes y radiación (Montealegre et al, 1994; Havens et al, 2003; Onderka, 2007; Guven y Howard, 2007; Hense, 2010); aumento del contacto intercelular (Uchida, 2001); y aleloquímicos (Fistarol et al, 2004). Se observan grandes variaciones interanuales en la abundancia de las algas verde-azules, pero los factores primarios responsables de dichos cambios son desconocidos. Además de atribuirlos a las condiciones ambientales antes mencionadas, otros autores mencionan la mezcla y advección del cuerpo de agua (Kudela et al, 2005) y el tamaño de la población inicial (Kremp et al, 2008; He et al, 2008; Li et al, 2009; Hense y Burchard, 2010).

Los modelos que describen el crecimiento del fitoplancton basados en las variaciones de luz y temperatura, pueden subclasificarse en dos tipos diferentes; los modelos tipo ASTER y los de tipo YOYO.

Los modelos tipo ASTER simulan la dinámica de crecimiento tomando una escala de tiempo estacional (primavera, verano, otoño e invierno). El modelo original fue calibrado con datos de un largo período de tiempo (Thebault y Salemcon, 1993; Salencom y Thebault, 1996; 1997; Thebault, 2002, 2004). El crecimiento está influenciado por las variaciones de la luz y temperatura y la velocidad de crecimiento disminuye cuando sus valores disminuyen por debajo de sus valores óptimos.

Los modelos tipo YOYO utilizan como escala de tiempo una base generalmente horaria, por lo cual tienen en cuenta el fenómeno de migración vertical (Thebault y Rabouille, 2003). En algunos de estos modelos se introduce una función de adaptación a la radiación óptima (Raps et al, 1983; Paerl et al, 1985; Boumnic et al, 2001).

Desde hace casi tres décadas se cuenta con una nueva herramienta que permite realizar modelos predictivos: las redes neuronales artificiales (presentadas en el Capítulo 3 de esta Tesis). Las mismas fueron empleadas con éxito en varios campos ambientales: para simular la exportación de nutrientes desde la cuenca de los ríos (Clair y Ehrmann, 1996); pronosticar salinidades (DeSilets et al, 1992) y niveles de ozono (Comrie, 1997); analizar las características funcionales de un ecosistema (Paruelo y Tomasel, 1997); modelar el crecimiento de algas (Whitehead et al, 1997, Wilson y

Recknagel, 2001; Jeong et al, 2001; Recknagel et al, 2005, Oh et al, 2007), de cianobacterias (Maier y Dandy, 1997), *Microcystis spp.* (Li et al, 2007) y de *Anabaena spp.* (Maier et al, 1998); predecir las floraciones algales (Wei et al, 2001); o presentar una metodología general aplicable a variables ecológicas (Maier y Dandy, 2000; Gevrey et al, 2003; Ozesmi et al, 2006).

4.- Las cianotoxinas

Las floraciones masivas de las algas verde – azuladas producen muchos efectos secundarios sobre los sistemas acuáticos (Vela et al, 2007):

- condiciones anóxicas en el hipolimnio debido al consumo de oxígeno por la respiración y degradación por parte de otras bacterias de la materia orgánica que sedimenta cuando la floración desaparece;
- mortandad de organismos que viven cerca del fondo del cuerpo de agua, debido a las condiciones anóxicas;
- sabor y olor desagradable del agua, debido a la síntesis por parte de las cianobacterias de compuestos semivolátiles;
- síntesis de cianotoxinas

Estas cianotoxinas poseen propiedades tóxicas para muchos organismos, incluidos los humanos (Figueiredo et al, 2004). Únicamente algunas cepas de cianobacterias pueden producir toxinas e incluso dentro de la misma especie pueden

existir cepas productoras y no productoras, estimándose que en promedio, el 50% de las floraciones de las algas verde – azules en aguas a nivel mundial, son tóxicas (Roset et al, 2001).

Las cianotoxinas se suelen agrupar de acuerdo a los efectos que provocan (Carmichael, 1992 (a,b); Sivonen, 1990; Codd et al, 1997; Codd, 2000) en:

- dermatotoxinas: entre las cuales se encuentran lybytoxina A y aplysiatoxina, producidas por cianobacterias marinas;
- neurotoxinas: entre ellas, anatoxina-a y homoanatoxina-a, producidas por *Anabaena*, *Oscillatoria* y *Microcystis*. También se encuentra la saxitoxina, producida por *Anabaena*, *Aphanizomenon* y *Planktothrix*.
- hepatotoxinas: de las cuales existen tres familias principales:
 - microcistinas: que es la más conocida por ser la mayor causante de envenenamientos de personas y animales y que son producidas por *Microcystis*, *Anabaena*, *Planktothrix* y *Oscillatoria*;
 - nodularinas: especialmente producida por *Nodularia spumigena*, especialmente en aguas con elevadas concentraciones salinas;
 - cilindrospermopsina: producida especialmente por *Cylindrospermopsis* y *Aphanizomenon*.

Los primeros registros de floraciones de cianofíceas que provocaron problemas de toxicidad datan de 1833 (por Hald) y 1878 (debido a Francis) (ambas citas pertenecen a Cod et al., 2005). Las referencias a muertes ocasionadas en peces,

pájaros y animales domésticos debido a la ingestión de aguas conteniendo cianotoxinas son numerosas (Carmichael, 1992 a; Codd, 1995; Codd et al, 1997; Codd, 2000). Sin embargo, las citas de enfermedades o muertes de humanos por estas intoxicaciones es inferior, debido a que muchos síntomas son confundidos como debidos a diferentes causas y sólo son reportados aquellos casos en que el peso de la evidencia es muy grande. Los efectos adversos producidos sobre la salud humana por contacto o ingestión de aguas contaminadas con cianotoxinas son numerosos (Bell y Codd, 1994; Falconer, 1994; Hunter, 1994). Entre ellos se incluyen irritaciones de la piel, respuestas alérgicas, formación de ampollas, dolores musculares, gastroenteritis, consolidación pulmonar, daños en hígado y riñón y gran variedad de efectos neurológicos (Codd, 2000). Estudios a largo plazo realizados en China, sugieren que el consumo de aguas conteniendo microcistinas aumenta la posibilidad de desarrollar tumores y sufrir cáncer de hígado (Yu, 1989, 1995). El hecho más conocido de efectos mortales producidos por el consumo de aguas conteniendo microcistinas, fue el producido en Caruaru (Brasil) en pacientes de hemodiálisis. Este hecho enfatizó la posibilidad de aumentar los riesgos de mortandad en este tipo de pacientes, debido al contenido de microcistinas en el agua utilizada (Jochimsen et al, 1998; Pouria et al, 1998).

Dado que nuestro trabajo se desarrolló sobre las microcistinas, ampliaremos la información sobre las mismas. Bajo condiciones de campo, las microcistinas son usualmente retenidas en las células de las cianobacterias durante las etapas de crecimiento y estado estable de las floraciones (Sivonen, 1990; Jones y Orr, 1994; Rapala et al, 1997). Estas toxinas son eventualmente liberadas a las aguas

circundantes, en la etapa de senescencia celular (Park et al, 2001; Sivonen y Jones, 1999).

Desde el punto de vista estructural químico, las microcistinas pueden clasificarse como heptapéptidos cíclicos, conformadas tanto por aminoácidos proteicos como no proteicos. Existen más de 70 variantes de microcistinas, pero todas ellas responden a la fórmula general (–D-Ala–L–X–D-MeAsp–L–Z–Adda–D-Glu–Mdha), donde D-Ala indica a la D-alanina (unida en posición 1); D-Glu al ácido D-glutámico (con unión γ en posición 6); luego tiene tres aminoácidos poco comunes: MeAsp indica al ácido D-eritro- β -metilaspartico (con unión γ en la posición 3) ; Mdha la N-metildehidroalanina en posición 7 y Adda, el ácido 3-amino-9-metoxi-2,6,8-trimetil-10-fenildeca-4,6-dienoico en posición 5. Además contiene L-aminoácidos variables en posiciones 2 (X) y 4(Z) (Rivasseau et al, 1998, Dawson, 1998). Las variaciones más comunes de la estructura son las que se producen por sustituciones de L-aminoácidos diferentes en las posiciones X y Z, así como por las desmetilaciones en las posiciones 3 y/o 7 (Moreno et al, 2003). Una misma cepa productora, puede generar más de una microcistina a la vez. Los aminoácidos en las posiciones X y Z se indican con un sufijo de dos letras. La más común es la microcistina-LR, con un residuo de leucina en la posición 2, y una arginina en la 4 (Vela et al, 2007). Una representación bidimensional de ésta molécula se observa en la Figura N° 4.2, realizada mediante el software EPIWINNT ®. Para la estructura tridimensional existe alguna diferencia entre la deducida a través de datos espectroscópicos y mediante modelos matemáticos. Rudolph-Bohner et al (1994) propusieron una estructura anular tipo bote compacta, con la cadena Adda encima del

anillo; mientras que Trogen et al (1996) sugirieron una estructura tipo silla con la cadena Adda dirigido hacia fuera del ciclo principal. En la Figura N° 4.3, se muestra una imagen tridimensional. generada mediante el software Molinspiration ®.

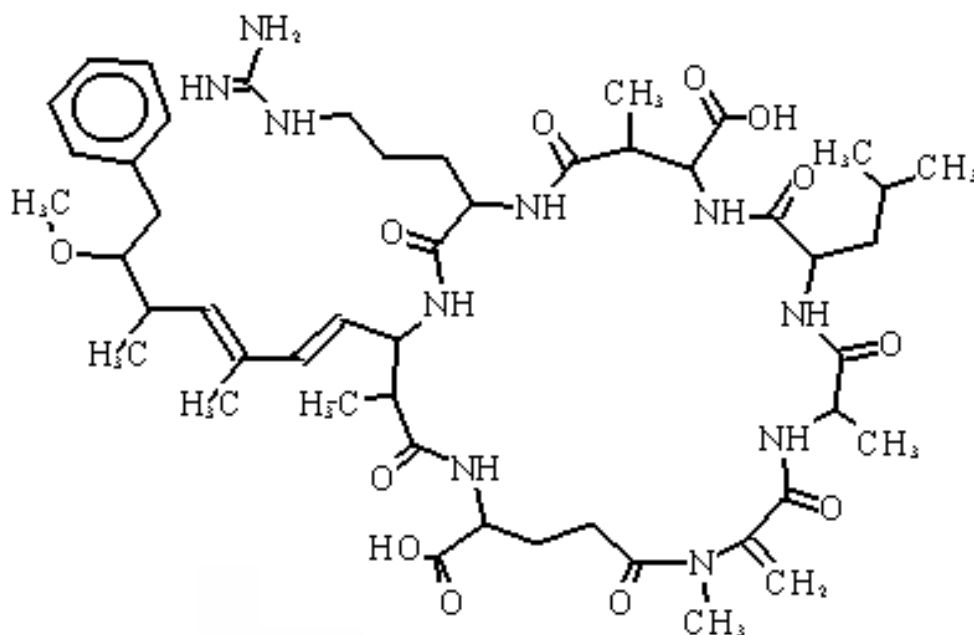


Figura N° 4.2. Molécula de Microcistina-LR (realizada com EPIWINNT ®).

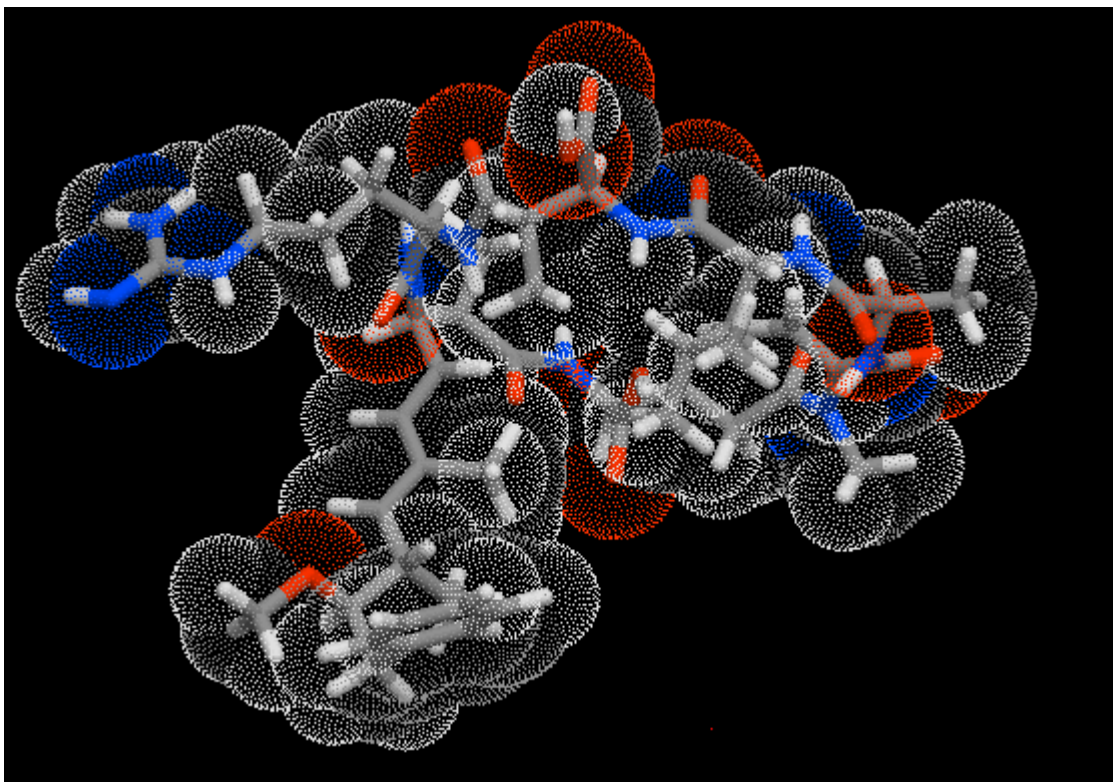


Figura N° 4.3. Molécula de Microcistina-LR, generada con el software Molinspiration ®.

En la posición X los L-aminoácidos más comunes son leucina (L), arginina (R) y tirosina (Y), aunque también se encontraron microcistinas con homotirosina (Hty), fenilalanina (F), alanita (A), homofenilalanina (Hph), metionina S-óxido [M(O)], homoisoleucina (Hil), triptófano (W) y 1,2,3,4-tetrahidrotirosina [(H4)Y], en esa misma posición (Sivonen y Jones, 1999). En la posición Z el aminoácido más común es arginina (R), mientras que también se encuentra alanita (A), leucina (L), ácido aminoisobutírico (Aba), homoarginina (Har), tirosina (Y), fenilalanina (F) y metionina S-óxido [M(O)].

Las microcistinas son moléculas relativamente polares, debido a la presencia de ácidos carboxílicos en las posiciones 3 y 6 y además por la frecuente presencia de arginina en las posiciones 2 y 4 y algunas partes hidrofóbicas como los residuos Adda o los sustituyentes hidrofóbicos (Spoof et al, 2003).

La microcistina_LR no es capaz de cruzar las membranas celulares y por esa causa no entra en la mayoría de los tejidos. Después de ser ingerida se transporta al torrente sanguíneo por el transportador de ácidos biliares, presente en los hepatocitos y en las células de la mucosa del intestino delgado (Falconer et al, 1992). Luego se concentra en el hígado al ser captada por los hepatocitos (Vela et al, 2007). La microcistina-LR es un poderoso inhibidor de las serín – proteín – fosfatasas 1 y 2A (PP1 y PP2A), ya sea de animales como de plantas superiores (MacKintosh et al, 1990), aunque la inhibición de la PP2A es 40 veces superior a la de PP1 (Honkanen et al, 1990)

Lo que aún no está aclarado es la función que cumplen las microcistinas. Se han considerado como metabolitos secundarios, aunque debido a la estructura compleja que presentan así como por su síntesis complicada, llama la atención que las cianobacterias gasten tanta energía en generar elevadas cantidades de un compuesto que no les reporta beneficio alguno (Young et al, 2005). Una de las principales hipótesis es que se trata de un mecanismo de defensa contra la ingestión por el zooplancton, sin embargo existen estudios que demuestran que no existe inhibición de la ingesta por parte del zooplancton debido a la presencia de toxinas (Rohrlack et al, 1999). Por otra parte dado que la habilidad de producir microcistinas es anterior a la aparición de los

predadores, resulta poco probable creer que se trate de una defensa contra ellos (Rantala et al, 2004).

Otra posibilidad que se propuso es que las cianotoxinas actúen como sustancias alelopáticas, de manera de obtener ventajas frente a otras cianobacterias competidoras (Kaebernick et al, 2001). Sin embargo Shi et al (1999) demostraron que las protein – fosfatasas PP1 y PP2 de cianobacterias son resistentes a la microcistina-LR.

Una sugerencia diferente fue realizada por Hesse et al (2001) quienes estiman que las microcistinas estarían involucradas en los procesos de adaptación a la luz, dado que observaron que aquellas cepas que no producían microcistinas poseían un 20% menos de pigmentos fotosintéticos. Basados en las observaciones de que las microcistinas forman complejos con cationes divalentes (Humble et al, 1997). Young et al (2005) sugirieron que las microcistinas estarían implicadas en los procesos de detoxificación de metales del interior de las células.

Las microcistinas son muy estables y resistentes a la hidrólisis y a la oxidación química aún en condiciones ambientales extremas, tal como elevadas temperaturas (Metcalf y Codd, 2000) o muy bajos pHs (Harada, 1996). Pese a ello se observa que las concentraciones de microcistinas medidas en aguas de cuerpos eutróficos es de unos pocos microgramos por litro, muy por debajo de lo que cabría esperar a partir de estimaciones teóricas (Tsuji et al, 1996). La aparente escasa correlación entre densidad de células de *Microcystis* y concentración de microcistinas, llevaron a proponer como causas de ello a: 1) dilución; 2) adsorción por parte de los sedimentos suspendidos o

sedimentos de fondo; 3) descomposición térmica en condiciones favorables de pH; 4) fotólisis; y 5) degradación biológica (Chen et al, 2008). Si bien se demostró que puede suceder una eficiente remoción de microcistinas por efecto de la luz, sobre todo en presencia de sustancias húmicas (Welker y Steinberg, 2000), el mecanismo más efectivo parece ser la degradación biológica (Park et al, 2001; Saito et al, 2003; Rapala et al, 2005; Bourne et al, 1996). Cousins et al (1996), analizando la degradación de microcistinas obtuvieron los siguientes resultados: utilizando agua de un embalse, pero en condiciones de laboratorio, se produjo la degradación en menos de una semana. Con agua deionizada, en similares condiciones, la microcistina-LR se mantuvo estable durante 27 días, mientras que con agua del embalse esterilizada, 12 días. Los autores sacan como conclusión que en aguas naturales, la principal causa de inestabilidad de las microcistinas se debe a la biodegradación.

Tsuji et al (2001) encontraron que las microcistinas pueden ser fuertemente adsorbidas por los sedimentos de lagos, mientras que Morris et al (2000) y Chen et al (2008) hallaron resultados similares pero sobre todo, en sedimentos con elevados contenidos de arcillas. Por otra parte, Chen et al (2010) encontraron una rápida biodegradación anaeróbica de la microcistina-LR en sedimentos de lagos (degradada en menos de 5 días), mientras que Lahti et al (1997) mostraron que el tiempo de desaparición de la microcistina-LR disuelta en agua es el doble al correspondiente a la microcistina_LR sobre material particulado (sedimentos suspendidos y de fondo).

Welker y Steinberg (1999) encontraron que en las aguas naturales las moléculas de sustancias húmicas son excitadas por la luz del sol, aproximadamente 600 veces por

hora, dando lugar a reacciones físicas o químicas secundarias para regresar a su estado base. Los autores encontraron que las microcistinas pueden ser fotocatalíticamente degradadas por éste mecanismo. De igual manera, Oberholster et al (2004) demostraron que existe una descomposición importante de las cianotoxinas expuestas a la luz solar, en presencia de los pigmentos presentes en las cianobacterias, con un tiempo de vida medio del orden de los 10 días. Las microcistinas LR y RR se degradan con mayor velocidad cuando son expuestas a radiación UV (238 – 254 nm) (Tsuji et al, 1995).

Los tilacoides son sacos aplanados que forman parte de la estructura del cloroplasto y son sitios captadores de luz para las reacciones fotosintéticas (las membranas de los tilacoides contienen a los pigmentos fotosintéticos). Se demostró que las microcistinas están fuertemente asociadas a las membranas tilacoides (Young et al, 2005) y además se conoce que en las cianobacterias las concentraciones de estas membranas varían con la irradiación fotónica (Kana y Glibert, 1987). DeBlois y Juneau (2010) encontraron una muy buena correlación entre las concentraciones de clorofila a y microcistinas celulares, lo que corrobora el hecho mostrado por Kana y Gilbert (1987) acerca de que la clorofila a sigue los cambios en el contenido de tilacoides en las cianobacterias. De todos estos trabajos, puede extraerse como conclusión una relación entre la irradiación fotónica y el contenido de microcistinas celulares.

5.- Modelos de cianotoxinas

Los principales modelos de las cianotoxinas se basan en la relación entre sus concentraciones y las de los organismos productores. A partir de estudios de crecimiento de diferentes especies, Orr y Jones (1998) y Jahnichen et al (2001), encontraron correlaciones entre la producción de microcistinas y las divisiones celulares. Posteriormente, se demostró que las concentraciones de microcistinas en las células alcanzan un mínimo conjuntamente con los valores de mínimo crecimiento de las cianobacterias y valores máximos a máximas velocidades de crecimiento (Long et al, 2001). Contrariamente a ello, Lyck (2004) dedujo a partir de relaciones lineales observadas, que las concentraciones de microcistinas en las células son invariables en el tiempo.

Como ejemplo del primer tipo de modelo se encuentra el desarrollado por Jahnichen et al (2008), en el cual la producción de microcistinas se describe por un modelo de ecuaciones diferenciales ordinarias, que consiste esencialmente de una ecuación para el crecimiento (de tipo logístico) y una segunda ecuación para la producción de microcistinas, dependiente del crecimiento. Un modelo similar fue propuesto por Belov (1998), aunque el mismo contiene un gran número de parámetros, muchos de ellos ajustados a partir de experimentos en laboratorio. Un modelo más sencillo es el presentado por Graham et al (2004), quienes tomando datos de 800 lagos, utilizaron regresión no lineal para mostrar la existencia de relaciones entre las concentraciones de microcistinas y los parámetros fisicoquímicos de los cuerpos de agua.

Finalmente, al igual que para el caso de las cianofitas, se utilizaron las redes neuronales (conjuntamente con algoritmos evolutivos), para analizar las variaciones de las concentraciones de microcistinas en un lago hipertrófico poco profundo en Japón, utilizando parámetros físicos, químicos y concentraciones de *Microcystis*.

6.- Modelo de cianofíceas desarrollado y generación de microcistina-LR

Es necesario destacar una vez más que los modelos realizados en éste trabajo, fueron pensados para ser utilizados con fines de pronóstico por lo cual, a diferencia de otros modelos (explicativos), no utilizan datos de una serie extrapolando luego a través del programa los resultados a tiempos futuros. Por otra parte, el modelo desarrollado es aplicable a lagos eutróficos e hipereutróficos, en los que no existen limitaciones con el aporte de nutrientes.

La metodología utilizada para el caso de la temperatura del aire a esperar para un determinado día del año, se basó en correlacionar los datos históricos de temperatura media de la región (en éste caso, de la ciudad de Santa Fe), con los valores de radiación obtenidos por medio del modelo de radiación. Las ecuaciones obtenidas fueron:

$$T_{amd} = -5.1340335 + 5.419946 * \sqrt{R_s} \quad (4.3)$$

$$T_{amdn} = -5.1340335 + 5.419946 * 1.2 * \sqrt{R_{sn}} \quad (4.4)$$

Donde T_{amd} es la temperatura del aire media diaria, R_s la radiación neta que llega a la superficie de la tierra, T_{amd_n} la temperatura del aire media diaria con nubosidad y R_{sn} la radiación neta con nubosidad que llega a la superficie terrestre.

Para el caso del desarrollo de cianofíceas, se propone un modelo que, al igual que la mayoría de los modelos de algas, tienen en cuenta la diferencia entre una velocidad específica de crecimiento (G_n) y una velocidad específica de mortandad (D_n). Se trata de un modelo intermedio entre los ASTER y YOYO citados. Como los cálculos de temperaturas utilizados son temporalmente discretos (dado que se calculan para una escala de tiempo diaria), el modelo de desarrollo también es discreto. Es así que se propone como modelo de cianofíceas, el siguiente:

$$N_t = N_{t-1} \Delta t (G_n - D_n) \quad (4.5)$$

donde N_t y N_{t-1} indican la concentración de cianobacterias (número de células por mililitro), para el día t y el anterior a él (G_n y D_n tienen unidades d^{-1}).

Para la velocidad de crecimiento específica se propone una función de la radiación incidente y la temperatura del aire. El término correspondiente a la radiación incidente es una función modificada de la propuesta por Vollenweider (1965), quién a su vez replanteó dos funciones del tipo Smith (1936) y Park et al (1980); mientras que la corrección por temperatura está basada en la ecuación de Arrhenius o van't Hoff (Bowie et al, 1985):

$$G_n = \alpha_5 \left[\frac{\alpha_1 RI}{\sqrt{(1 + \alpha_1 RI)^2}} + \frac{1}{\sqrt{(1 + \alpha_2 RI)^2}} \right] \theta^{(T_a - T_0)} \quad (4.6)$$

donde RI es la radiación incidente (promedio diario, expresado en MJ/m², y transformado a radiación fotosintéticamente activa (PAR), a través del factor 0.47 ± 0,01 (Howard y Easthope, 2002), T_a la temperatura del aire, T₀ una temperatura base (20 °C) y los α son parámetros del modelo (ajustados con los datos de campo: α₁ = 0,25; α₂ = 0,9 con unidades [(MJ/m²)⁻¹], α₅ = 1.0 d⁻¹, mientras que θ se define como:

$$\theta = Q_{10}^{(1/10)} \quad (4.7)$$

siendo Q₁₀ la relación de constantes de velocidad de crecimiento para un incremento de 10°C en la temperatura. Q₁₀ fue estimado con los valores tomados en campo, dando como resultado Q₁₀ = 1,0991658.

Para la mortalidad específica se propone una ecuación no predatoria, función únicamente de la radiación incidente del tipo de respuesta de saturación (Bowie et al, 1985), compuesta por dos términos: el primero representa una velocidad de mortalidad constante, mientras que el segundo aumenta dicha velocidad a partir de un valor umbral de radiación:

$$D_n = \alpha_4 + \alpha_3 \frac{RI}{RS} \quad (4.8)$$

donde RS actúa como el valor límite de la radiación absorbida (con un valor de 14,7 MJ/m²) que permite aumentar la velocidad de mortalidad a medida que aumenta la radiación absorbida, mientras que los parámetros toman los valores $\alpha_4 = 0.033 \text{ d}^{-1}$ y

$$\alpha_3 (\text{d}^{-1}) = \begin{cases} 0 & \text{si } RI \leq RS \\ 0,075 & \text{si } RI > RS \end{cases} \quad (4.9)$$

Teniendo en cuenta los datos de cianofíceas medidos (CYANO, expresados en número de células por 100 mililitros) y las concentraciones de microcistina – LR (M-LR, expresadas en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) disuelta, mediante análisis de regresión se encontró entre ellos una relación de tipo potencial. Los parámetros de dicha relación, fueron posteriormente ajustados de manera que el modelo de fugacidad respondiera a los valores observados, por lo que dicha función quedó expresada de la siguiente manera:

$$M - LR = \beta_1 \text{ CYANO}^{\beta_2} \quad (4.10)$$

donde:

$$\beta_1 = 4,08 (\mu\text{g M-LR}/\text{m}^3)$$

$$\beta_2 = 0,234$$

ecuación que se utilizó para simular la generación y liberación de microcistina disuelta por las cianofitas, en el cuerpo de agua.

Toda la metodología expuesta en este capítulo, está sintetizada como modelo de cianobacterias y microcistinas utilizando para ello el software MatLab ®, presentada en los Anexos.

5.- MODELO DE FUGACIDAD

Página N°

1.- Introducción	5-2
2.- Transporte entre compartimientos	5-4
3.- Procesos de degradación o transformación	5-9
4.- Sedimentación y resuspensión de sedimentos	5-10
5.- Modelo utilizado	5-12

1.- Introducción

Cuando un compuesto químico es liberado en algún compartimiento ambiental, puede analizarse la posibilidad de riesgo ambiental a partir de las concentraciones que dicho compuesto alcanza.

En general los estudios se realizan analizando las concentraciones en diferentes medios y comparando sus valores con niveles guías o valores mandatorios. Los modelos de contaminantes generalmente ponen énfasis en un compartimiento en particular (agua, suelo, aire, etc). Sin embargo independiente del medio en que es liberado, un contaminante sufre el transporte, con velocidades diferentes, hacia los medios colindantes, por lo que de mayor utilidad a los fines predictivos es utilizar los “modelos multimedios”. Es difícil especificar el nacimiento de éste tipo de modelos. Algunos citan el libro de Raquel Carlson (1962) como la piedra fundamental del comienzo de las preocupaciones por analizar la dispersión, en diferentes medios, de los contaminantes, mientras que otros especifican a la década de los '70, señalando la primera edición del libro Chemodynamics (Thibodeaux, 1979) y los trabajos de Mackay como bibliografía base.

Los modelos multimedios han ido ganando terreno en la predilección de los investigadores a fin de conocer los niveles de exposición y el riesgo potencial que representa un compuesto químico liberado en un sistema. Existe una gran cantidad de estos modelos (Cohen y Ryan, 1985; Cohen y Cooter, 2002 a y b; Eschenroeder, 1983;

Mackay, 2001; Kim et al, 2009; Woodfine et al, 2001; Luo et al, 2007; Prevedouros et al, 2004; Zhang et al, 2003; Gnanapragasam, et al, 2000; Whelam et al, 2000; Gobas et al, 1998; Klasmeier, 2006) que abarcan una variada amplitud espacial y de compartimientos.

De los modelos multicompartimentales en ésta tesis desarrollaremos uno que utiliza fugacidades (en lugar de concentraciones), por lo que nos referiremos exclusivamente a éste tipo de modelos. Los modelos de fugacidades se clasifican en cuatro niveles de complejidad creciente (Mackay y Paterson, 1981, 1982; Mackay et al, 1983 a, 1983 b, 1996; Mackay, 2001; Paraiba et al, 1999).

Los modelos de fugacidad de nivel I, consideran una cantidad fija del contaminante en el sistema multicompartimental. Mediante las fugacidades, se calculan las concentraciones en cada fase suponiendo que el sistema se encuentra en equilibrio y estado estable.

Los modelos de fugacidad de nivel II tratan con un sistema en condiciones similares al anterior (en equilibrio y estado estable) pero además, se agregan flujos (fijos) de entrada y salida al sistema, así como reacciones dentro del sistema.

Los modelos de fugacidad de nivel III, difieren del modelo anterior en que se supone que el sistema se encuentra en un estado de no equilibrio, es decir que un dado compuesto puede tener diferentes valores de fugacidades en cada compartimiento.

Finalmente, los modelos de fugacidad de nivel IV agregan a los modelos de nivel III el considerar a los flujos variables en el tiempo es decir, las condiciones son de no equilibrio y estado no estable.

2.- Transporte entre compartimientos

Los modelos de fugacidad de niveles I y II son de fácil aplicación pero brindan escasa información predictiva. Mayor beneficio presentan los otros dos tipos de modelos y dentro de ellos, los de nivel III son los más empleados, por el menor grado de complejidad que representan.

En ambos modelos (niveles III y IV) se analiza el transporte advectivo de un compuesto (J), el que puede representarse como el producto de la concentración de la sustancia en el medio que lo transporta (agua, aire, etc) por el caudal del medio (G, por ejemplo, en m³/d), es decir:

$$J = G C = G Z f = D f \quad (5.1)$$

si C se expresa en moles/m³ y G en m³/d, J estará expresado en moles/d. Las variables

$$D = G Z \quad (5.2)$$

se conocen como “parámetros de transporte” (Mackay, 2001) y posee unidades de moles/(Pa d) . Si el proceso de transporte es difusivo, el flujo de transferencia del compuesto entre dos fases (fase 1 y fase 2), se puede representar por medio del coeficiente de transferencia de masas para dos resistencias de Whitman, conocida más comúnmente como la teoría de las dos capas (Luo et al, 2007), según la cual:

$$J_{12} = D_{12} (f_1 - f_2) \quad (5.3)$$

donde D_{12} es el parámetro de transporte entre los compartimientos 1 y 2, mientras que las f representan las respectivas fugacidades. En el caso de difusión molecular, la 1ra ley de Fick puede escribirse:

$$J = B A \frac{dC}{dy} \quad (5.4)$$

donde B es el coeficiente de difusión (en m^2/d), A el área transversal a través de la cual se realiza la difusión (en m^2), C la concentración del compuesto que difunde (en mol/m^3) e y es la distancia en la dirección de la difusión (en m). La ecuación (5.4) escrita en términos de diferencias finitas será:

$$J = B A \frac{\Delta C}{\Delta y} \quad (5.5)$$

el cociente

$$\frac{B}{\Delta y} = k_w \quad (5.6)$$

tiene dimensiones de velocidad (m/d) y se conoce como “coeficiente de transferencia de masa”, con lo cual (4.5) puede escribirse:

$$J = k_w A \Delta C \quad (5.7)$$

De (5.7) puede verse que en forma general puede escribirse:

$$\text{flujo masico} = k_w A C \quad (5.8)$$

$$\text{flujo masico} = k_w A Z f \quad (5.9)$$

De (5.1), (5.5) y (5.9):

$$D = k_w A Z \quad (5.10)$$

$$D = \frac{B A Z}{\Delta y} \quad (5.11)$$

El parámetro de transporte entre dos compartimientos (ecuación 5.3), equivale a una “conductancia” entre ambos, que puede escribirse en términos de la conductancia en cada una de las fases, es decir:

$$D_{12} = \left(\frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2} \right)^{-1} \quad (5.12)$$

Reemplazando (5.10) en (5.12), se tiene:

$$D_{12} = \left(\frac{1}{k_1 A_1 Z_1} + \frac{1}{k_2 A_2 Z_2} \right)^{-1} \quad (5.13)$$

donde los valores de k representan los coeficientes de transferencia en cada compartimiento. Si la transferencia es entre las fases aire – agua, las ecuaciones (5.3) y (5.13) darán:

$$J_{aw} = \left(\frac{1}{k_a A_a Z_a} + \frac{1}{k_w A_w Z_w} \right)^{-1} (f_a - f_w) \quad (5.14)$$

como $A_a = A_w$

$$J_{aw} = A_{aw} \left(\frac{1}{k_a Z_a} + \frac{1}{k_w Z_w} \right)^{-1} (f_a - f_w) \quad (5.15)$$

Reemplazando (1.33) y (1.47) en (5.15):

$$J_{aw} = A_{aw} \left(\frac{RT}{k_a} + \frac{H_{aw}}{k_w} \right)^{-1} (f_a - f_w) \quad (5.16)$$

Si reescribimos la ecuación (5.15) en función de los coeficientes de difusión del compuesto en cada fase, donde los δ son los espesores de la capa límite en cada fase, mientras que las B son los respectivos coeficientes de difusión, tendremos:

$$J_{aw} = A_{aw} \left(\frac{\delta_a}{B_a Z_a} + \frac{\delta_w}{B_w Z_w} \right)^{-1} (f_a - f_w) \quad (5.17)$$

Los coeficientes de transferencia k_a y k_w se midieron experimentalmente en tanques y lagos, obteniéndose correlaciones generales (Schwarzenbach, 2003):

$$k_a = 10^{-3} + 0,0462 U^* (Sc)^{-0,67} \quad (5.18)$$

$$k_w = 10^{-6} + 0,0034 U^* (Sc_w)^{-0,5} \quad (5.19)$$

$$U^* = 0,01 (6,1 + 0,63 U_{10})^{0,5} U_{10} \quad (5.20)$$

donde U^* (m/s) es la velocidad de fricción del viento sobre la superficie del agua; U_{10} es la velocidad del viento a 10 m de altura y Sc el número de Schmidt. Para el agua, $Sc_w \cong 1000$ y para el aire $0,6 \leq Sc_a \leq 2,5$ (Mackay, 2001).

Comparando las ecuaciones (5.15) y (5.17) se observa que:

$$k_a = \frac{B_a}{\delta_a} \qquad k_w = \frac{B_w}{\delta_w} \qquad (5.21)$$

donde los coeficientes de difusión (B) pueden escribirse en función de la temperatura.

Para el caso del compartimiento agua, se tiene (Paraíba et al, 2002):

$$B_w(T) = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\phi_w m_w)^{0.5} T}{\mu_w v_c^{0.6}} \qquad (5.22)$$

donde ϕ_w es un coeficiente de asociación del solvente (igual a 2,6 para el agua), m_w es la masa molar del agua (g/mol), T es la temperatura (K), μ_w es la viscosidad del agua (cP) y v_c es el volumen molar del compuesto (cm³/mol).

Para el aire:

$$B_a(T) = \frac{10^{-3} T^{1.75} \sqrt{M_c}}{P (v_c^{1/3} + v_a^{1/3})^2} \qquad (5.23)$$

con $M_c = (m_c + m_a)/(m_c \cdot m_a)$, donde m_c es la masa molar del compuesto (g/mol), m_a es la masa molar del aire (28,97 g/mol), P (atm) la presión y v_a el volumen molar del aire (20,1 cm³/mol).

Para el caso de la difusión de un compuesto entre la columna de agua y los sedimentos (sean suspendidos o de fondo), pueden escribirse de igual manera que en el caso aire – agua:

$$J_{ws} = \left(\frac{1}{k_w A_w Z_w} + \frac{1}{k_s A_s Z_s} \right)^{-1} (f_w - f_s) \qquad (5.24)$$

$$J_{ws} = A_{ws} \left(\frac{1}{k_w Z_w} + \frac{1}{k_s Z_s} \right)^{-1} (f_w - f_s) \quad (5.25)$$

Reemplazando (1.49) y (1,55), se tendrá:

$$J_{ws} = A_{ws} H_{aw} \left(\frac{1}{k_w} + \frac{1}{k_s \rho_s K'_{ws}} \right)^{-1} (f_w - f_s) \quad (5.26)$$

Al igual que para el caso de los compartimientos agua y aire, puede escribirse para el caso de los sedimentos:

$$k_s = \frac{B_s}{\delta_s} \quad (5.27)$$

De acuerdo a Wu y Gschwend (1988) el coeficiente de difusión en sedimentos de fondo, puede escribirse en función de la temperatura como:

$$B_s(T) = B_w(T) \frac{\eta^2}{(1-\eta) \rho_s K'_{sw} + \eta} \quad (5.28)$$

donde η es la porosidad del medio, ρ_s la densidad (kg/m^3) y K'_{sw} ya fue definido en (1,56).

3.- Procesos de degradación o transformación

El tratamiento más sencillo para las reacciones de degradación de un compuesto en un compartimiento es suponer para dicho proceso una cinética de primer orden, es decir:

$$J_d = -k_d V C \quad (5.29)$$

donde k_d es la constante de degradación de primer orden (1/tiempo) mientras que V es el volumen del compartimiento y C la concentración del compuesto en el mismo. Luego:

$$J_d = -k_d V Z f \quad (5.30)$$

y

$$D_d = k_d V Z \quad (5.31)$$

siendo D_d el “parámetro de reacción, degradación o transformación”.

Para el caso de cinéticas de diferentes órdenes, a fin de simplificar los cálculos se suponen cinéticas de “pseudo primer orden” (suponiendo constantes los términos no lineales y englobándolos junto a la constante de degradación en una pseudo constante de primer orden).

4.- Sedimentación y resuspensión de sedimentos

La sedimentación de un compuesto puede analizarse a partir de la velocidad de caída de las partículas sobre las cuales está adsorbido el compuesto. Esta velocidad de caída está dada por la ecuación (Kiely, 1996):

$$V_{sed} = \sqrt{\frac{4(\rho_s - \rho) g d}{3 \rho C_D}} \quad (5.32)$$

donde ρ_s es la densidad de la partícula, ρ es la densidad del agua, g es la aceleración de la gravedad, d el diámetro efectivo de la partícula y C_D el coeficiente de rozamiento de la misma. Para flujo laminar, $C_D \cong 24/Re$ (Re : número de Reynolds) con lo cual la velocidad de sedimentación será:

$$V_{sed} = \frac{g d^2}{18} \left(\frac{\rho_s - \rho}{\mu} \right) \quad (5.33)$$

donde μ es la viscosidad cinemática del agua.

El flujo del compuesto adsorbido en los sedimentos desde la fase acuosa a los sedimentos de fondo estará dada por:

$$J_{sed} = C_{sw} C_{cs} A_{sw} V_{sed} \quad (5.34)$$

donde C_{sw} es la concentración de sedimentos suspendidos en el agua (g/m^3); C_{cs} es la concentración del compuesto adsorbido en los sedimentos suspendidos (mol/g) y A_{sw} es el área de la interfase agua – sedimentos de fondo (que se supone que cumple con $A_{sw} = V_w/h$, donde h es la profundidad media del cuerpo de agua).

El fenómeno de resuspensión no es tan fácil de representar. A partir de una velocidad de corte crítica sobre los sedimentos de fondo puede provocarse la resuspensión de los mismos. Una forma simplificada de encarar el problema es aceptar para la velocidad de resuspensión el valor medio sugerido por Mackay (2001) para lagos pequeños ($V_{resusp} = 10^{-3}$ m/año) y utilizar una ecuación similar a la (5.34).

5.- Modelo utilizado

En la Figura N° 5.1 se muestra una simplificación del sistema acuático de tres compartimientos que se modeló, consistente en aire, agua y sedimentos de fondo, con posibilidades de transferencias del xenobiótico a través de las interfaces aire – agua y agua – sedimentos. En la Figura N° 5.1 se utiliza la notación mostrada en éste capítulo (V = volumen del compartimiento; Z = capacidad de fugacidad del xenobiótico en dicho compartimiento y D_{12} = parámetro de transporte o transferencia entre los compartimientos 1 y 2).

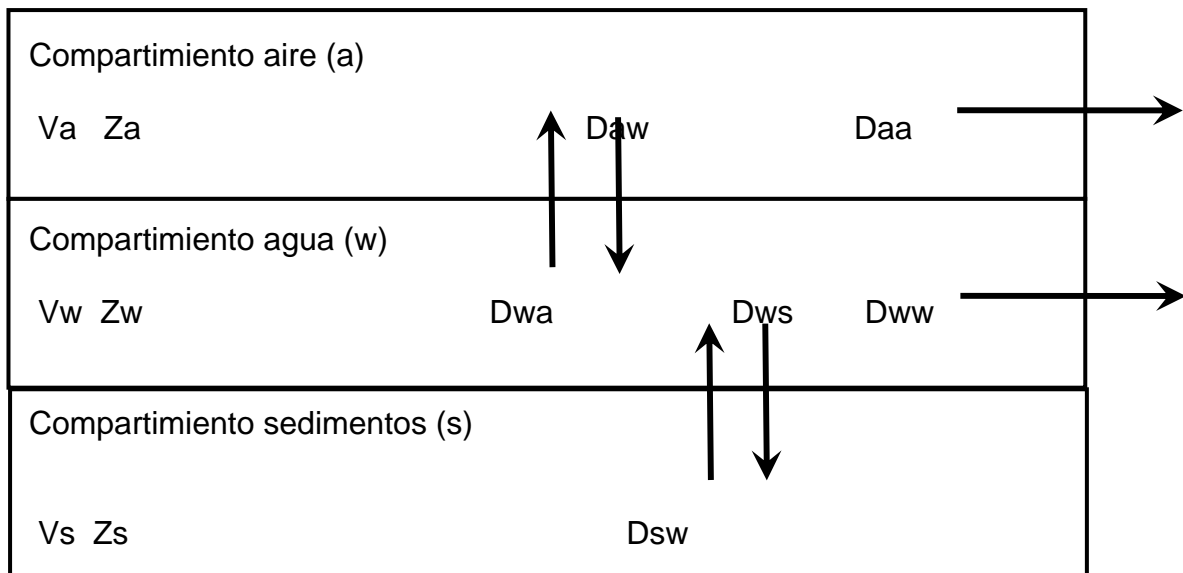


Figura N° 5.1.- Representación simplificada del sistema acuático modelado

La velocidad de variación de la fugacidad con el tiempo en cada uno de los compartimientos para nuestro modelo de fugacidad de Nivel IV, se calcula mediante un balance de masas descrito mediante la siguiente ecuación general:

$$V_i Z_i \frac{d f_i}{d t} = E_i + \sum_{\forall k} G_{k i} C_{k i} + \left(\sum_{\forall j} D_{j i} \right) f_j - \left[\sum_{\forall j} D_{i j} + \sum_{\forall k} G_{i k} Z_i + k_i V_i Z_i \right] f_i \quad (5.35)$$

Aplicando la ecuación (5.35) a cada uno de los tres compartimientos, da el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales lineales ordinarias:

$$V_a Z_a \frac{d f_a}{d t} = E_a + G_a C_a + D_{w a} f_w - [D_{a w} + G_a Z_a + k_a V_a Z_a] f_a \quad (5.36)$$

$$V_w Z_w \frac{d f_w}{d t} = E_w + G_w C_w + D_{a w} f_a + D_{s w} f_s - [D_{w a} + D_{w s} + G_w Z_w + k_w V_w Z_w] f_w \quad (5.37)$$

$$V_s Z_s \frac{d f_s}{d t} = E_s + G_s C_s + D_{w s} f_w - [D_{s w} + G_s Z_w + k_s V_s Z_s] f_s \quad (5.38)$$

El sistema representado por las ecuaciones (5.36), (5.37) y (5.38) se escribió en forma matricial, a fin de confeccionar posteriormente el programa en Matlab® :

$$\dot{\mathbf{f}} = \mathbf{W} \mathbf{f}(t) + \mathbf{I} \mathbf{v}(t) \quad (5.39)$$

Donde :

$$\dot{\mathbf{f}} = \begin{bmatrix} \frac{d f_a}{d t} \\ \frac{d f_w}{d t} \\ \frac{d f_s}{d t} \end{bmatrix} \quad (5.40)$$

$$\mathbf{f}(t) = \begin{bmatrix} f_a(t) \\ f_w(t) \\ f_s(t) \end{bmatrix} \quad (5.41)$$

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.42)$$

$$\mathbf{v}(t) = \begin{bmatrix} \frac{E_a + G_a C_a}{V_a Z_a} \\ \frac{E_w + G_w C_w}{V_w Z_w} \\ \frac{E_s + G_s C_s}{V_s Z_s} \end{bmatrix} \quad (5.43)$$

$$\mathbf{W} = \begin{bmatrix} -\frac{[D_{aw} + G_a Z_a + k_a V_a Z_a]}{V_a Z_a} & \frac{D_{wa}}{V_a Z_a} & 0 \\ \frac{D_{aw}}{V_w Z_w} & -\frac{[D_{wa} + D_{ws} + G_w Z_w + k_w V_w Z_w]}{V_w Z_w} & \frac{D_{sw}}{V_w Z_w} \\ 0 & \frac{D_{ws}}{V_s Z_s} & -\frac{[D_{sw} + G_s Z_w + k_s V_s Z_s]}{V_s Z_s} \end{bmatrix} \quad (5.44)$$

El programa desarrollado se presenta en los Anexos.

6.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

	Página N°
1.- Introducción	6-2
2.- Datos complementarios	6-10
2.1.- Caudales de ingreso y egreso	6-10
2.2.- Estabilidad térmica	6-23

1.- Introducción

Se diseñó un programa de muestreo el que se efectuó en el lago Pedro Antonio Francisco Candiotti, un lago urbano situado en la zona céntrica de la ciudad de Santa Fe sobre el cual ya se habían efectuado estudios previos (Kieffer, 2000) y donde se había detectado la floración de las cianofitas como un problema grave. El lago está enclavado en el Parque del Sur, el cual forma parte del circuito turístico obligado dado que se encuentra dentro del casco fundacional (donde se destacan edificios aislados de distintas épocas de construcción: Templo y Convento de San Francisco, Museo Etnográfico, Museo Histórico Provincial, Casa de Gobierno) y sitio profusamente utilizado como lugar de esparcimiento por la ciudadanía santafesina. Los problemas ambientales del lago comienzan a registrarse a partir de 1975, lo que da lugar a que en 1985 fuera clausurado como balneario (como consecuencia del desarrollo masivo de algas y a los elevados contenidos en bacterias) por el perjuicio que podría tener para la salud de los bañistas.

Este lago es en realidad un cuerpo de agua somero (profundidad máxima, 5,25 m) con una longitud máxima (NE-SO) de 800 m y una superficie de aproximadamente 11 Ha. y cuya ubicación puede observarse en la Figura N° 6.1 y su batimetría en la Figura N° 6.2 (para realizarla se utilizó una sonda ecográfica Raytheon con registro continuo y un posicionador satelital Garmin).

Los muestreos se efectuaron en la época de mayor desarrollo de algas verde-azules, entre el 14/08/2008 y el 20/12/2008, realizándose en total 35 campañas. En cada muestreo se tomaron datos en campo y se extrajeron muestras de agua subsuperficiales, para luego ser analizadas en laboratorio. Se mantuvieron dos puntos de muestreo, uno situado en la zona sur del lago, cercano a la boca de extracción de aguas por bombeo y otro en la parte norte.

Las mediciones efectuadas “in situ” fueron: temperatura del aire (mediante termómetro de mercurio), profundidad del disco de Secchi (diámetro 30 cm), y conductividad, temperatura del agua, oxígeno disuelto, pH y turbiedad utilizando un equipo multiparamétrico HORIBA U-10. Además se extrajeron muestras (mediante una botella de Rutner del tipo horizontal) para ser analizadas en el laboratorio y otras para ser enviadas al INALI (CONICET – UNL) para la determinación cuali – cuantitativa de la composición del fitoplancton.

En los laboratorios del Grupo de Química Ambiental del INTEC (CONICET – UNL), se determinaron las concentraciones de microcistina – LR (en sus formas disuelta y retenida) y nodularina (disuelta y retenida). Para ello se efectuó la extracción de las toxinas retenidas por maceración con metanol (cuantificando el seston por pesada); mientras que para microcistina-LR y nodularina libres, la extracción se realizó en fase sólida con cartuchos de C18 eluyendo con metanol acidificado con ácido trifluoroacético. Se concentró en rotavapor y se analizó por HPLC (fase móvil acetonitrilo y agua acidificada con trifluoroacético, temperatura de columna 40°C,

columna Symmetry C18). Los límites de detección y cuantificación se presentan en la Tabla N° 6.1.

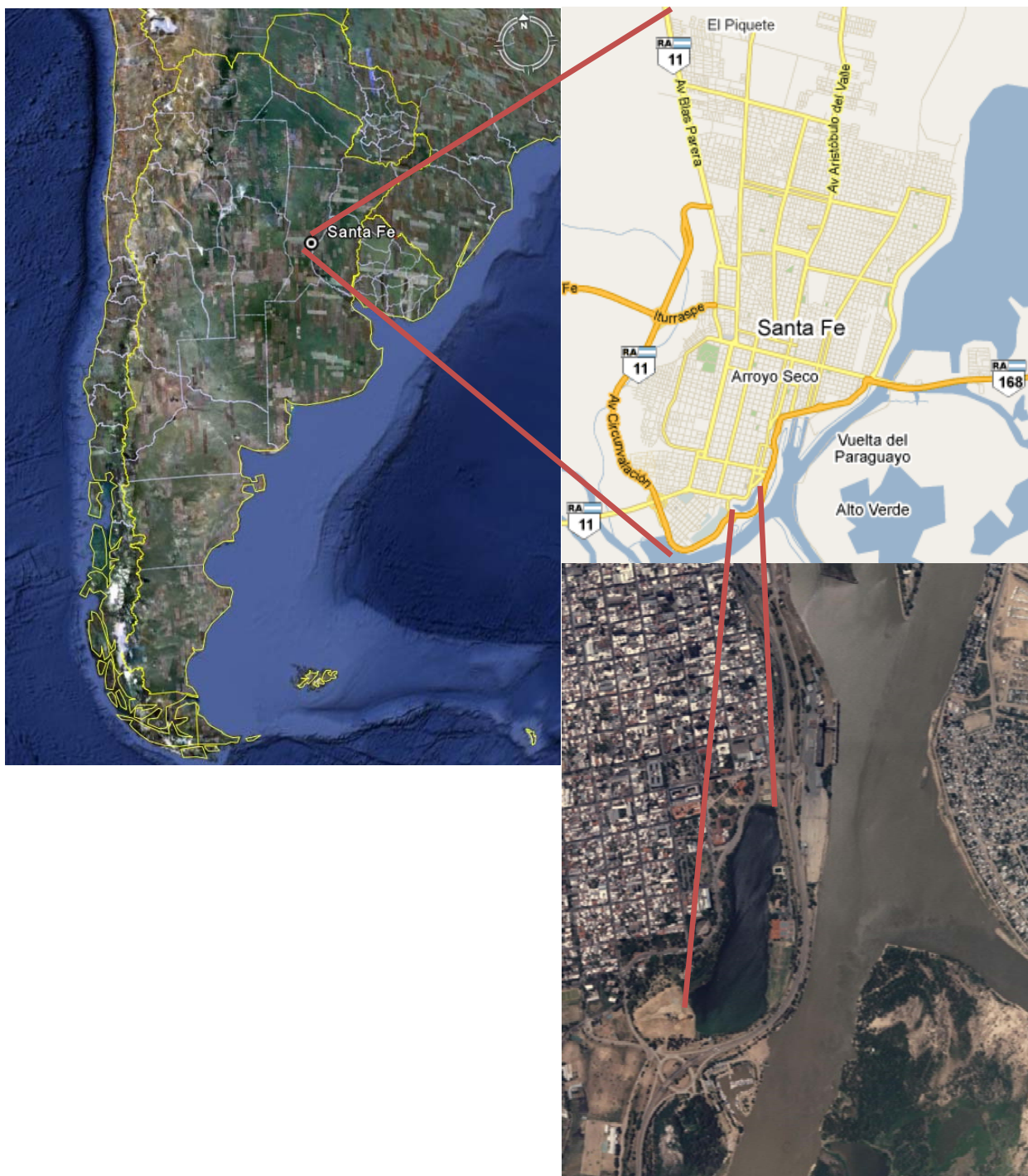


Figura N° 6.1.- Ubicación del lago Pedro Antonio Francisco Candiotti

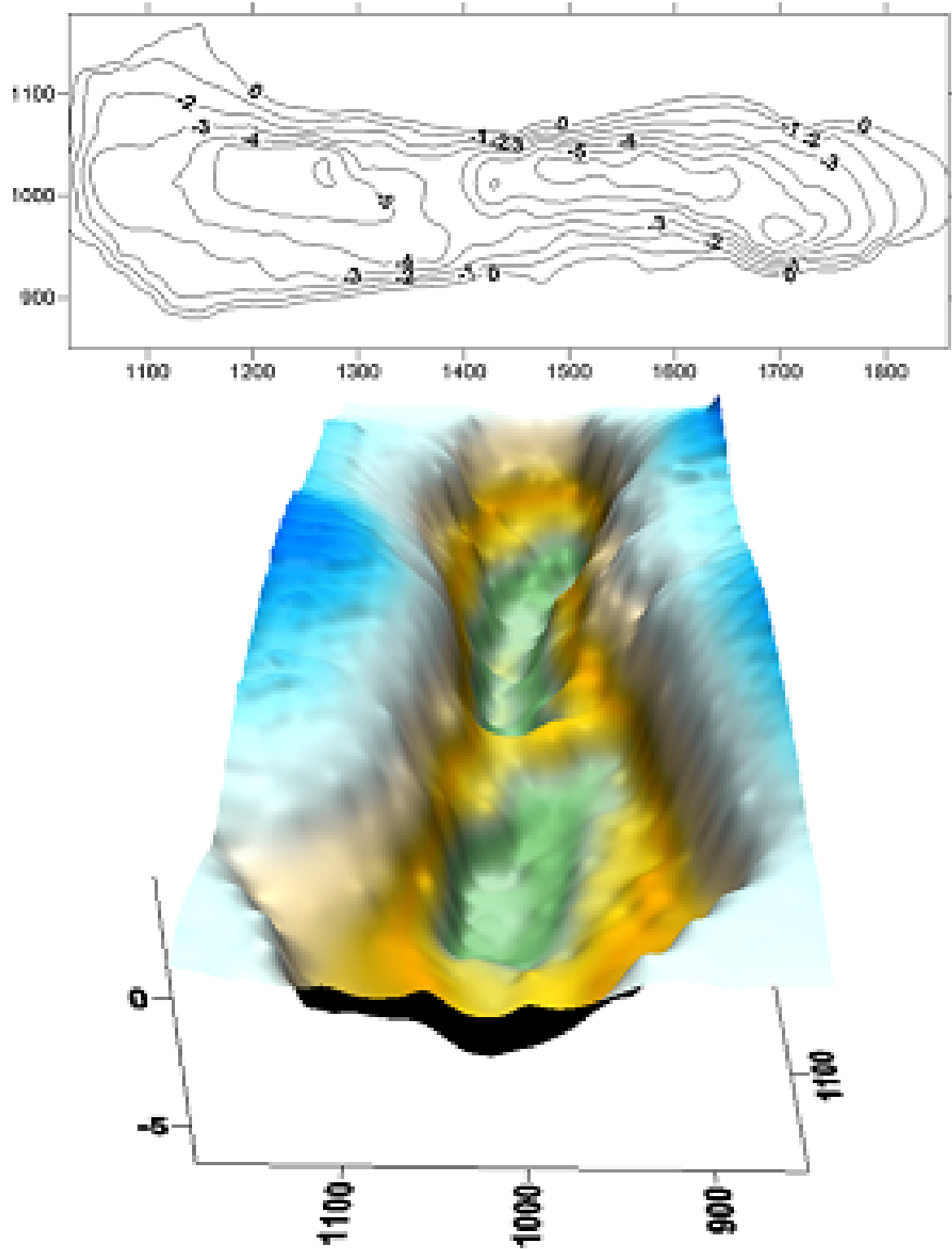


Figura N° 6.2.- Barimetría y superficie del fondo del lago del Parque del Sur.

Disuelta	Microcystina-LR	LD = 0,15 µg/L	LC = 0,5 µg/L
	Nodularina:	LD = 0,3 µg/L	LC = 0,9 µg/L
Retenida	Microcystina-LR:	LD = 6 µg/g	LC = 16 µg/g
	Nodularina:	LD = 13 µg/g	LC = 33 µg/g
Seston		LD = 0,005 mg/L	LC = 0,015 mg/L

Tabla N° 6.1.- Límites de detección y cuantificación de toxinas de algas y seston.

Las otras determinaciones efectuadas fueron: color, clorofila “a”, fósforo de ortofosfatos, fósforo total, nitratos, nitritos, amonio y nitrógeno total, de acuerdo a las técnicas analíticas consignadas en el “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, AWWA, WEF, 1992).

Para conocer la composición de la comunidad fitoplanctónica del lago del Parque General Belgrano como así también las densidades de cada taxa, en los laboratorios del INALI (CONICET – UNL) se realizaron los recuentos con microscopio invertido, previa sedimentación de 2-3 ml de las muestras en cámaras desmontables (Utermöhl 1958). Transcurridas 24 horas se contaron los organismos en la forma en que se presentaron en la naturaleza (células aisladas, cenobios, colonias o filamentos), expresándose su densidad en algas por mililitro (ind./ml), correspondientes a los distintos grupos taxonómicos y al fitoplancton total.

NORTE

Fecha	Temp. aire (°C)	Presion HPa	Temp. agua (°C)	pH	Cond (mS/cm)	Turb (NTU)	Color (UC)	Clorof (mg/m ³)	MC dis (ug/L)	MC reten (ug/g)	NOD dis (ug/L)	NOD reten (ug/g)	Seston (mg/L)	P total (ug/L)	PO ⁴ (ug/L)	N total (mgN/L)	NO ³ (mg/L)	NH ⁴ (mgN/L)
14/08	21	1006.7	13.2	7.65	5.73	18	38.7	42.61	< 0,15	ND	ND	ND	32	168	6	< 3	< 2	< 0,3
16/08	8.3	1031.9	13.2	8.2	5.70	16.5	32.7	37.72	ND	ND	ND	ND	22	148	*	< 3	< 2	< 0,3
21/08	9	1025	11.7	7.7	5.89	15.2	32.1	38.9	ND	ND	ND	ND	15	117	6	< 3	< 2	< 0,3
23/08	9	1013.1	13.3	8.3	5.64	16.4	35.9	39.64	0.21	ND	ND	ND	17	*	10	< 3	< 2	< 0,1
28/08	13	1024.9	12.9	8.2	5.48	13.8	32.1	39.39	0.72	14.8	ND	ND	17	188	< 6	< 3	< 2	< 0,1
30/08	15	1031.3	13.4	8.3	5.35	20.4	33.7	52.27	0.24	9.18	ND	ND	37	269	< 6	< 3	< 2	< 0,1
04/09	21	1011.8	16.9	8	5.13	19.9	31.5	189.82	0.71	20.59	ND	ND	88	1020	13	6.6	< 2	1.7
06/09	11	1020.6	17.7	8	5.02	28.7	34.1	63.35	0.42	10.3	ND	ND	48	344	20	< 3	< 2	0.8
11/09	24	1015.8	19.8	8.12	4.68	33.2	47.4	40.68	0.53	13.47	ND	ND	42	248	42	< 3	< 2	0.5
13/09	20.5	1014.2	19.5	8	4.72	227.4	43.8	31.97	1.06	14.29	ND	ND	32	209	42	< 3	< 2	0.4
18/09	19	1015.8	16.6	7.9	3.86	68.8	87.8	47.53	0.38	< 8	< 0,2	< 10	111	356	71	3.2	< 2	0.5
25/09	11	1031.2	15	8.1	4.60	21.8	50.6	46.9	0.31	ND	0.32	< 10	29	252	< 6	< 1	< 2	0.4
27/09	*	1021.7	16.3	7.8	4.30	67.8	350	971.47	0.5	< 8	0.45	ND	118	2307	1114	31	< 2	2.0
02/10	20.5	1017.4	20.5	7.9	4.92	48.1	87.1	28.55	0.41	< 8	ND	ND	89	328	120	3	< 2	0.9
04/10	20	1011.8	21.3	8.3	5.00	33.7	44.3	75.83	0.25	10.55	ND	ND	23	222	74	< 3	< 2	0.8
12/10	11	1016.3	17.7	8.3	4.57	27.8	38.3	33.76	0.22	< 8	ND	ND	54	410	104	< 3	< 2	< 0,3
16/10	24	1020.3	22.4	8.3	4.63	18.7	31	21.74	0.32	8.69	ND	ND	29	349	83	< 3	< 2	< 0,3
18/10	25	1018	23.5	8.4	5.73	15.2	29.3	26.19	0.24	< 8	ND	ND	24	140	8	< 1	< 2	< 0,3
22/10	25	1020.2	23.1	8.6	5.27	17.6	31.4	105.85	1.16	12.21	0.63	ND	38	271	114	< 3	< 2	< 0,3
24/10	26	1018.7	22.7	8.1	5.81	35.8	50.4	172.12	0.26	17.94	0.72	ND	55	366	154	4.8	< 2	< 0,3
30/10	26	1013.1	24.6	8.6	5.52	29.2	39.2	33.11	0.17	8.62	ND	< 10	30	364	114	< 3	< 2	0.4
01/11	25	1014.3	23.3	8.2	4.52	13.1	24.4	14.73	0.17	ND	ND	ND	12	159	65	< 3	< 6	< 0,1
06/11	25	1018.3	22.7	7.7	5.67	15.8	27	19.8	0.19	13.17	ND	ND	18	190	64	< 3	< 2	1.0
08/11	24	1010.4	23.8	8.4	5.62	23.8	27.5	19.33	0.25	< 8	< 0,2	ND	32	224	76	< 3	< 2	0.9
13/11	21.5	1012.8	20.6	7.3	5.37	21.1	31.5	221.31	0.18	9.41	ND	ND	21	314	102	< 3	< 2	0.9
16/11	17	1016.5	20.2	7.8	5.50	23.7	49.3	199.15	0.15	< 8	ND	ND	61	359	76	< 3	< 2	0.8
20/11	32	1017.7	27.1	8.7	5.30	68.4	103	188.3	ND	8	0.38	ND	82	325	56	5.3	< 2	0.9
22/11	29	1014.1	25.1	8.4	5.23	33	39.3	89.32	< 0,15	< 8	ND	< 10	72	710	50	4.2	< 2	1.4
27/11	25	1015.6	24.1	8.6	5.00	21.7	28.9	41.71	0.29	ND	< 0,2	ND	41	221	11	< 3	< 2	0.5

29/11	29	1015.4	25.6	8.5	5.04	31.6	44.7	49.25	0.28	ND	0.67	ND	29	180	< 6	< 3	< 2	< 0,3
05/12	19.3	1018.2	24.2	8.4	4.43	22.1	37.8	40.93	0.18	ND	< 0,2	ND	37	200	156	< 3	7	< 0,1
07/12	*	1011.6	24.5	8.6	4.53	16.5	29.5	22.04	< 0,15	ND	< 0,2	ND	45	159	128	< 3	< 6	< 0,1
11/12	19	1020.5	24	8.4	5.01	24.6	32.8	66.63	< 0,15	ND	< 0,2	ND	27	317	203	< 3	< 2	< 0,1
18/12	23.5	1017	24.5	8.5	4.24	62.1	56.2	76.69	< 0,15	ND	< 0,2	ND	47	250	43	< 3	< 2	< 0,1
20/12	27	1013.1	27.2	8.5	5.09	26	36	44.6	< 0,15	ND	ND	ND	42	308	102	< 3	< 2	< 0,1

* : análisis no realizado

N.D.: no detectado

Tabla N° 6.2.- Datos de campo y laboratorio (Grupo Química Ambiental – INTEC [CONICET – UNL]) del punto de muestreo ubicado al norte del lago.

SUR																		
Fecha	Temp. aire (°C)	Presion HPa	Temp. agua (°C)	pH	Cond (mS/cm)	Turb (NTU)	Color (UC)	Clorof (mg/m3)	MC dis (ug/L)	MC reten (ug/g)	NOD dis (ug/L)	NOD reten (ug/g)	Seston (g/L)	P total (ug/L)	PO4 (ug/L)	N total (mgN/L)	NO3 (mg/L)	NH4 (mgN/L)
14/08	21	1006.7	15.7	7.6	5.14	21	38.3	55.32	ND	ND	ND	ND	35	190	6	< 1	< 2	0.4
16/08	8.3	1031.9	14	7.8	5.09	12.8	30.6	65.53	ND	ND	ND	ND	16	169	*	< 3	< 2	< 0,3
21/08	9	1025	11.2	7.7	5.92	20.8	41.4	52.95	< 0,15	ND	< 0,2	ND	39	407	< 6	< 3	< 2	< 0,3
23/08	9	1013.1	13.5	8.1	5.54	20.1	38.9	49.87	ND	ND	ND	ND	29	118	< 6	< 3	< 2	< 0,1
28/08	13	1024.9	13.1	8.3	5.30	16.9	34.7	39.4	0.6	13.7	< 0,2	ND	24	217	< 6	< 3	< 2	< 0,1
30/08	15	1031.3	13.5	8.2	5.35	13.5	27.6	39.08	0.81	50.1	ND	ND	16	195	< 6	< 3	< 2	< 0,1
04/09	21	1011.8	18	8.2	5.20	15.6	28.1	35.94	0.74	15.28	ND	ND	20	155	18	< 3	< 2	0.4
06/09	11	1020.6	17.3	7.9	5.12	28.4	34.8	46.32	0.78	28.07	ND	ND	22	220	21	< 3	< 2	0.7
11/09	24	1015.8	19.6	8.2	4.25	31.4	63.3	24.27	0.76	10.7	0.52	< 10	27	398	239	3.1	< 6	1.0
13/09	20.5	1014.2	20.2	7.9	4.00	33.7	64.2	52.83	0.51	11.84	ND	ND	38	286	46	< 3	< 2	0.5
18/09	19	1015.8	17.2	7.7	4.63	21	32.5	68.06	0.31	14.5	0.24	< 10	23	264	158	< 3	< 2	0.4
25/09	11	1031.2	14.6	8.1	4.60	24.6	51.6	48.25	0.27	10.73	0.25	< 10	20	238	< 6	< 3	< 2	< 0,3

27/09	*	1021.7	17.1	8	4.60	35	72.6	103.65	0.39	11.77	0.25	< 10	78	368	< 6	3.3	< 2	< 0,3
02/10	21.5	1017.4	20.6	8.2	4.69	31.1	57.1	44.56	0.75	< 8	ND	ND	25	199	80	< 3	< 2	0.7
04/10	20	1011.8	21.2	8.4	5.00	42.5	52.4	95.77	0.29	8.38	ND	ND	25	277	68	3.5	< 2	0.6
12/10	11	1016.3	18.5	8.1	5.15	14.4	29	20.25	ND	14.86	ND	ND	19	285	82	< 3	< 2	< 0,3
16/10	24	1020.3	20.7	8.2	5.00	24	28.4	23.85	0.17	< 8	< 0,2	ND	49	304	46	< 3	< 2	< 0,1
18/10	25	1018	23.4	8.4	4.98	18	36.1	37.6	0.21	12.37	ND	ND	21	181	24	< 1	< 2	< 0,1
22/10	25	1020.2	25.2	8.7	5.30	21.9	39.3	34.44	0.22	< 8	ND	ND	41	233	17	< 3	< 2	< 0,1
24/10	26	1018.7	24.4	8.6	5.33	23.2	40.1	37.83	ND	< 8	ND	ND	30	138	13	< 3	< 2	< 0,1
30/10	26	1013.1	25.4	8.7	5.53	17.6	30.5	20.15	0.16	ND	ND	ND	28	189	35	< 3	< 2	0.7
01/11	24	1014.3	23.3	8.2	5.66	18.4	27.9	21.63	0.18	ND	ND	ND	18	170	26	< 3	< 2	< 0,1
06/11	25	1018.3	22.2	7.3	5.07	14.4	33	21.6	0.2	25.08	ND	ND	11	185	44	< 1	< 2	1.0
08/11	24	1010.4	23.8	8.2	5.00	12.8	23.4	15.93	0.25	ND	< 0,2	ND	15	132	17	< 3	< 2	0.6
13/11	21.5	1012.8	20.2	7.2	5.16	23.7	32.4	129.28	0.23	< 8	ND	ND	27	231	73	< 1	< 2	< 0,1
16/11	17	1016.5	20.7	7.5	5.54	32.8	48.3	197.9	< 0,15	< 8	ND	ND	78	312	114	< 3	< 2	0.6
20/11	32	1017.7	29.2	8.7	5.24	29.7	51.9	39.71	< 0,15	ND	0.21	ND	19	290	80	< 3	< 2	0.9
22/11	29	1014.1	27.4	8.5	5.30	19.4	31.6	39.64	ND	10.03	0.33	ND	14	204	177	< 3	< 2	0.9
27/11	25	1015.6	24.4	8.5	4.70	18.6	28.6	40.35	0.15	ND	< 0,2	ND	35	257	18	< 3	< 2	0.7
29/11	29	1015.4	27.6	8.6	4.85	27.2	36.4	42.98	0.37	ND	0.61	ND	28	136	< 6	< 3	< 2	< 0,3
05/12	19.3	1018.2	24.1	8.3	4.62	15	28.7	29.3	< 0,15	ND	ND	ND	14	198	162	< 3	< 6	< 0,1
07/12	*	1011.6	25	8.5	4.78	14.1	26.3	-	0.19	ND	ND	ND	14	164	130	< 3	10	< 0,1
11/12	19	1020.5	24.1	8.5	5.02	18.2	32.7	27.48	0.17	ND	< 0,2	ND	19	157	56	< 3	< 2	< 0,1
18/12	23.5	1017	25.8	8.5	5.12	32.2	52.2	51.52	0.22	ND	ND	ND	35	300	75	< 3	< 2	< 0,1
20/12	27	1013.1	27.3	8.4	5.04	18.5	30.7	23.61	ND	ND	ND	ND	19	168	92	< 3	< 2	< 0,1

* : análisis no realizado

N.D.: no detectado

Tabla N° 6.3.- Datos de campo y laboratorio (Grupo Química Ambiental – INTEC [CONICET – UNL]) del punto de muestreo ubicado al sur del lago.

2.- Datos complementarios

2.1.- Caudales de ingreso y egreso

A fin de implementar el modelo de fugacidad, para valorar los cambios de concentración de microcistina-LR, es necesario contar con los valores de caudales y velocidades del agua que ingresan y egresan del lago.

El lago es alimentado por medio de agua que proviene de 7 perforaciones (seis de ellas conectadas permanentemente) y del vertedero del cerramiento utilizado como balneario (ubicado en la zona sur del lago) y que también es alimentado por agua de perforaciones. Las perforaciones se ubican en torno del lago, del lado del riacho Santa Fe para tener mayor posibilidad de disponer de aguas de menor contenido salino, mejor rendimiento de las perforaciones por la mayor permeabilidad de los suelos y menor posibilidad de contaminación por la lejanía del área urbana. La distancia entre perforaciones es superior a 150 mts. para minimizar la interferencia entre las mismas. El sistema de extracción de aguas se realiza por medio de bombas que vuelcan las aguas en el riacho Santa Fe. Estas bombas son móviles (dado que pueden efectuar otras funciones, tales como limpieza del fondo o recirculación de aguas anóxicas) y generalmente se utiliza una de ellas, la ubicada en la zona sur-este del lago en una posición fija cercana a la costa.

A fin de obtener las condiciones de funcionamiento del sistema, se utilizó un modelo para simular la hidrodinámica del lago, suponiendo el funcionamiento de las seis bombas conjuntamente con el vertedero, así como el de la bomba de extracción

mencionada. El software utilizado pertenece a la empresa COMPASS Ingeniería y Sistemas y cuenta con una unidad de pre y post-proceso (GID) y una unidad de cálculo (TDYN). Se utilizó el GID versión 8.0.2 USB (International Center for Numerical Methods in Engineering - <http://gid.cimne.com>), un sistema gráfico interactivo utilizado para el pre y post-proceso de datos relacionados con simulaciones numéricas. Para el pre-proceso, el sistema trabaja como un CAD (Computer Aided Design), aunque con la diferencia de que jerarquiza los componentes. Esto hace que al modificar un gráfico, no se pueda actuar directamente sobre cada uno de los componentes, sino que deben desactivarse primero las jerarquías superiores a las del elemento a cambiar.

Los materiales, condiciones y parámetros se definen sobre la geometría, sin haber definido previamente la malla, aunque cada vez que se realizan cambios en alguno de ellos, es necesario regenerar la malla. Tanto los materiales, como las condiciones y parámetros pueden ser visualizados en forma diferenciada, lo que permite la verificación del planteo del problema.

Para el post-proceso, el programa toma los resultados del módulo utilizado para la resolución del problema (guardado en un archivo), así como de la malla (también almacenados), con los cuales puede mostrar varios tipos de presentaciones diferentes, las que dependen del análisis realizado.

En la resolución se utilizó el programa TDYN 2D versión 10.3.2b (COMPASS Ingeniería y Sistemas SA – info@compassis.com) el que permite la simulación dinámica de fluidos, utilizando para ello las ecuaciones de Navier – Stokes para líquidos

incompresibles o escasamente compresibles, utilizando un método de elementos finitos estabilizado.

El programa incluye cuatro módulos que permiten resolver la transferencia de calor en líquidos y sólidos (módulo HEATRANS); flujo laminar y turbulento (módulo RANSOL); advección de especies químicas (módulo ADVECT) y problemas de superficie libre (módulo NAVAL). En nuestro caso, utilizamos únicamente el módulo RANSOL. En la Figura N° 6.3 se presenta la malla utilizada la que consistió de 6337 nodos y 12171 elementos triangulares.

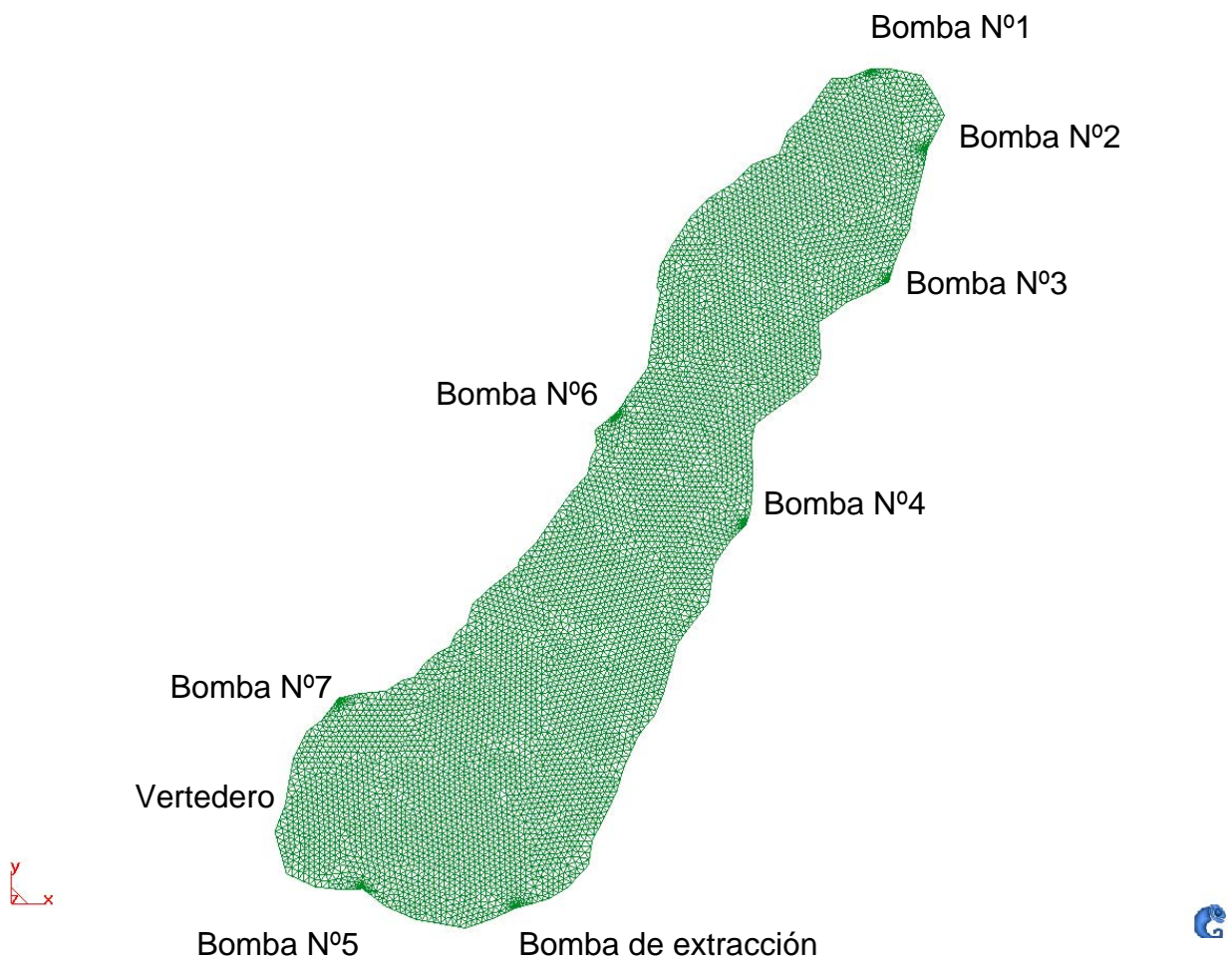
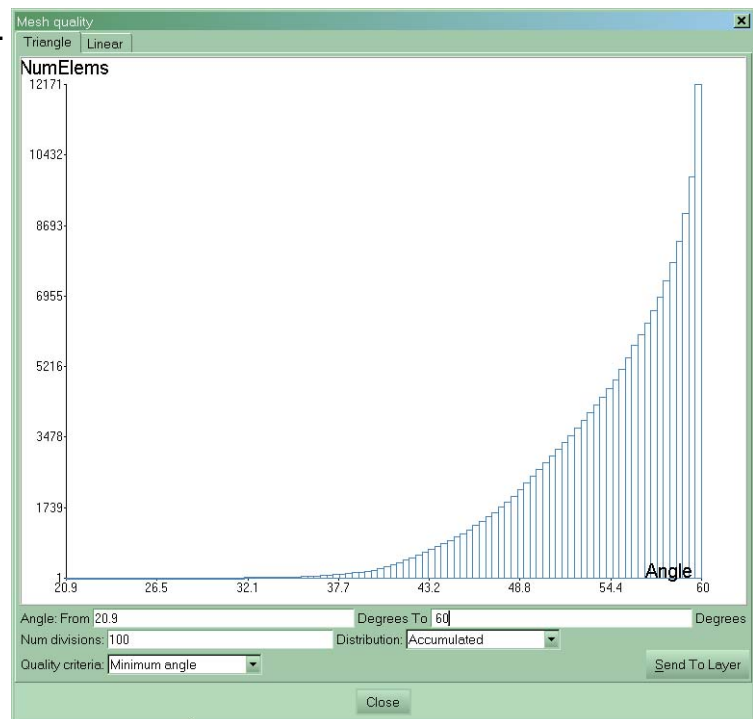


Figura N° 6.3.- Malla utilizada y ubicación de las entradas y salida de agua.

En las Figuras N° 6.4 a 6.6, se muestran gráficos de la calidad de la malla mediante la presentación de gráficos acumulados de ángulos mínimos y máximos de los elementos triangulares y del índice de calidad de forma de la malla.

Figura N° 6.4.- Calidad de la malla.

Gráfico acumulado de los ángulos mínimos de los elementos triangulares utilizados.



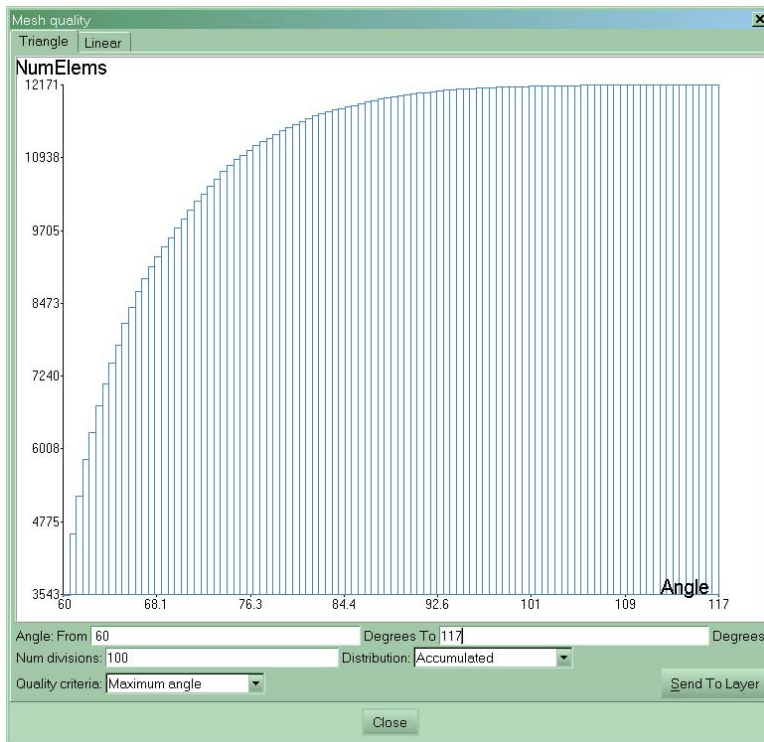
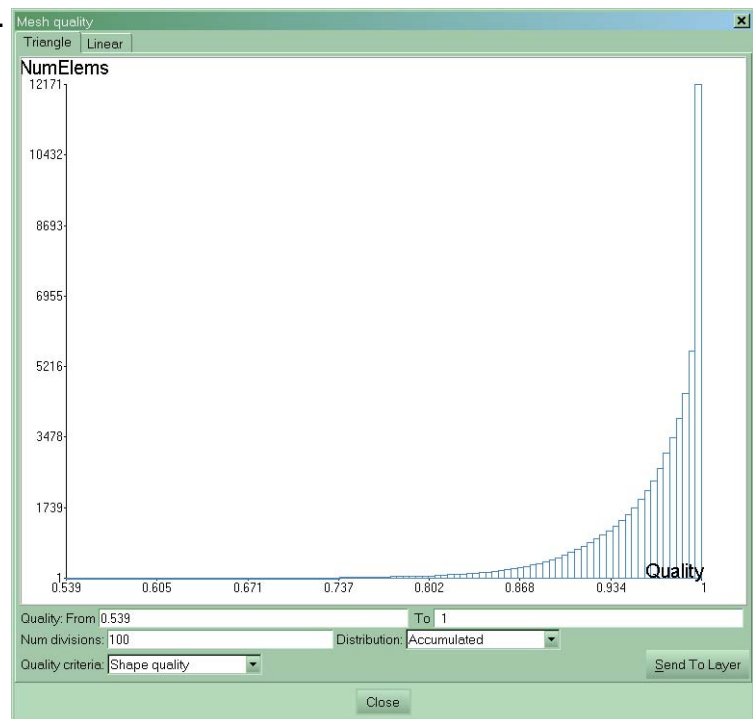


Figura N° 6.5.- Calidad de la malla. Gráfico acumulado de los ángulos máximos de los elementos triangulares utilizados

Figura N° 6.6.- Calidad de la malla. Gráfico acumulado del índice de calidad de forma de la malla.



A fin de calibrar el modelo, se realizó una campaña donde se midieron velocidades mediante un molinete SIAP digital 15328 y se ubicaron los puntos de muestreo utilizando posicionador satelital (GPS) GARMIN. En el momento del muestreo además de la bomba de extracción sólo se encontraban funcionando la bomba N° 1 y el vertedero, por lo que la calibración se efectuó con ambos ingresos.

En la Figura N° 6.7 se muestra las salidas para dicha calibración, mediante un gráfico vectorial (donde los módulos son proporcionales a las velocidades) y un gráfico de contorno (donde las velocidades son representadas mediante diferentes colores).

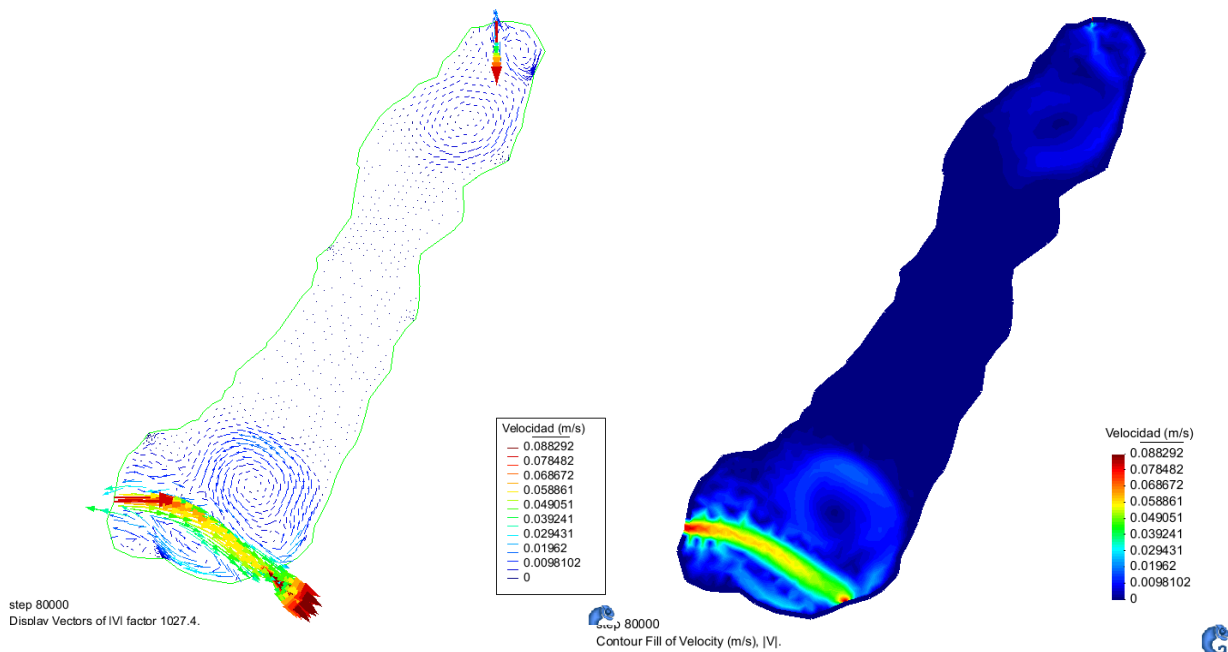


Figura N° 6.7.- Salidas de calibración del modelo TDYN, del lago del Parque del Sur (tiempo de simulación 80000 segundos)

Para las corridas se simularon tiempos de 2,3 días (200000 segundos) en pasos de 4 segundos, presentándose las salidas gráficamente cada 1000 segundos, en forma de vectores (proporcionales al módulo de la velocidad) y como gradaciones de colores. En los gráficos siguientes se presentan algunos de estos resultados. En éste caso, se supuso el funcionamiento de las seis bombas conjuntamente con el vertedero, así como el de la bomba de extracción.

Figura N°6. 8.- Detalle del gráfico de salida
(contorno de colores proporcionales a las
Velocidades).

Tiempo de simulación: 2000 seg

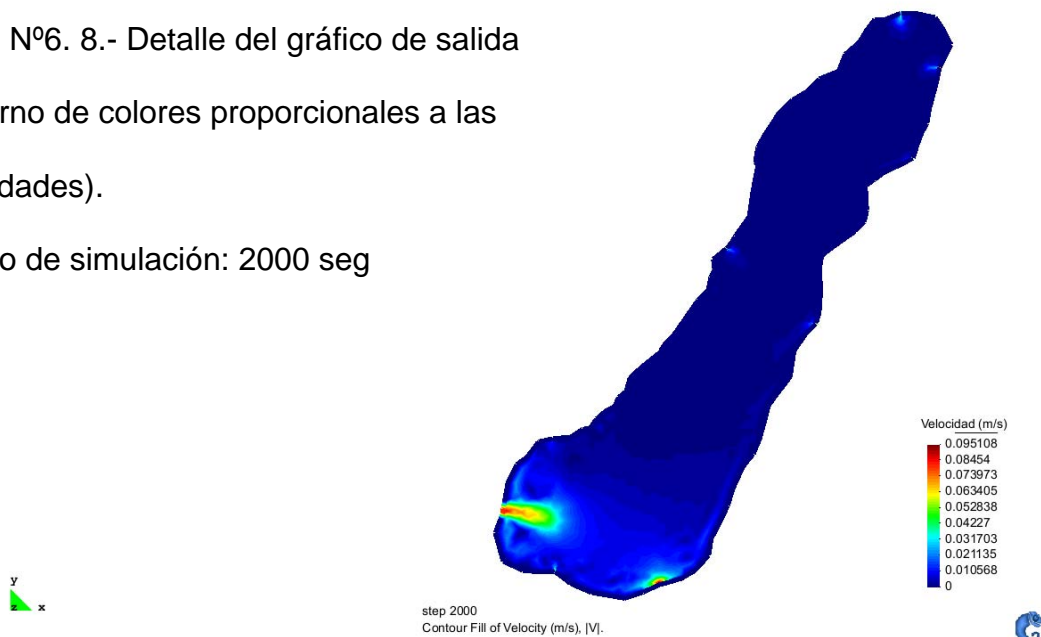


Figura N°6. 9.- Detalle del gráfico de salida
(vectores velocidad con colores indicando
el módulo).

Tiempo de simulación: 2000 seg

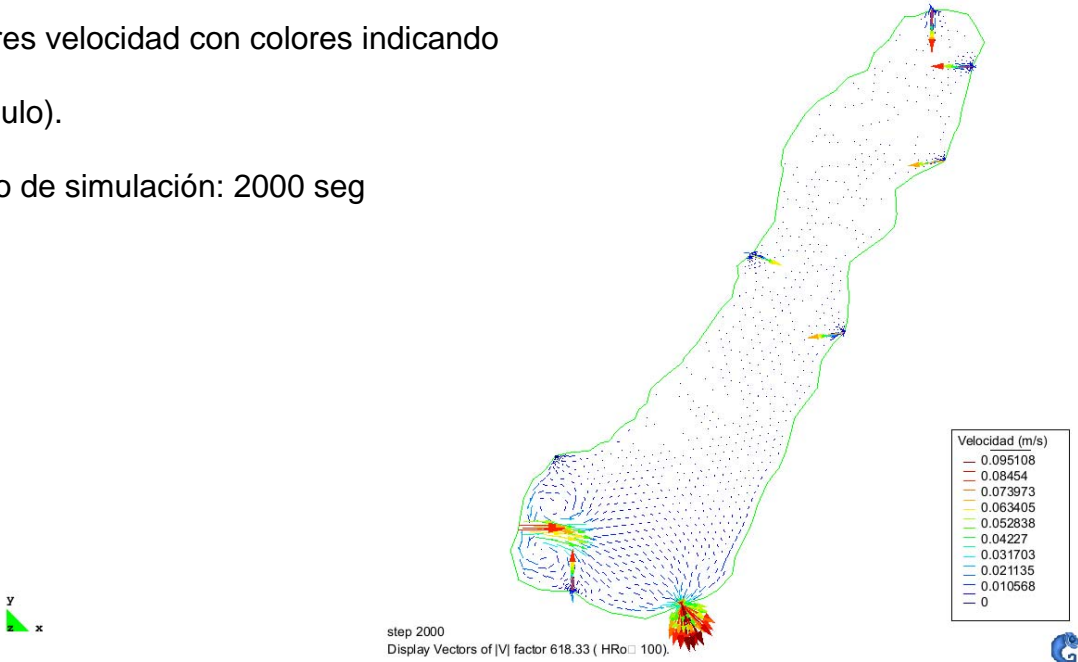


Figura N° 6.10.- Detalle del gráfico de salida
(contorno de colores proporcionales a las
Velocidades).

Tiempo de simulación: 4000 seg

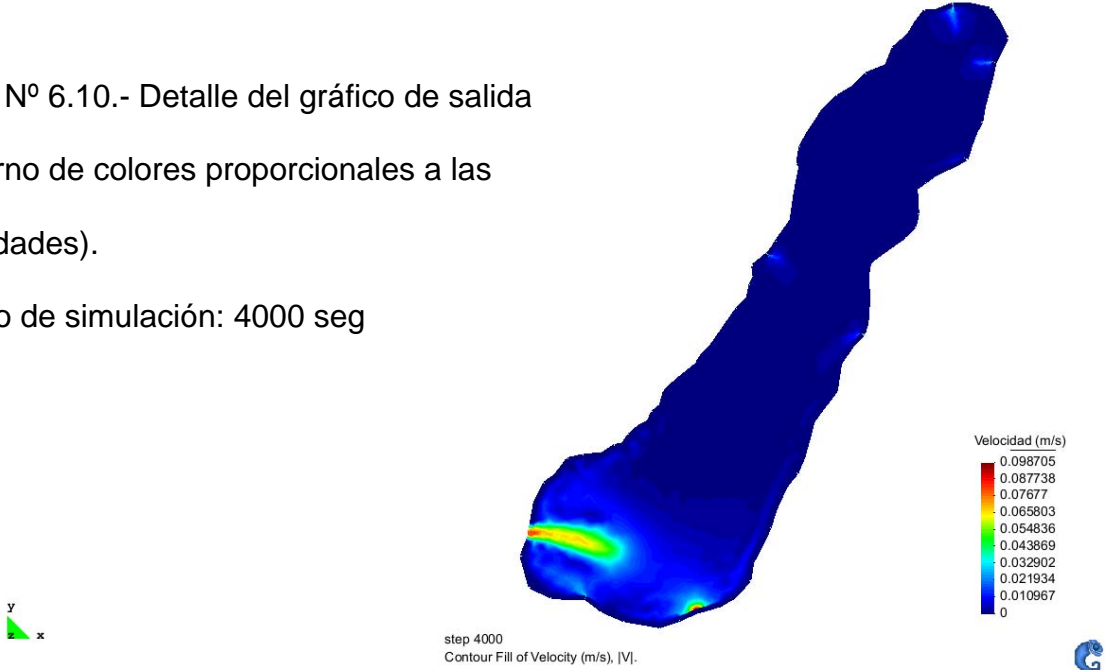


Figura N° 6.11.- Detalle del gráfico de salida
(vectores velocidad con colores indicando
el módulo).

Tiempo de simulación: 4000 seg

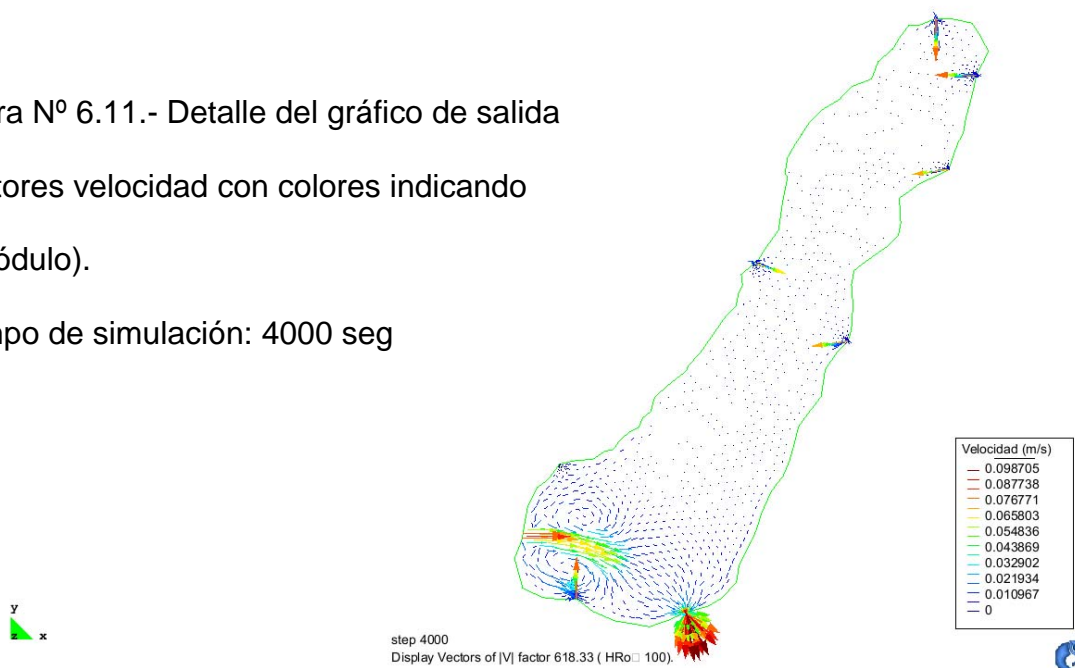


Figura N° 6.12.- Detalle del gráfico de salida
(vectores velocidad con colores indicando
el módulo).

Tiempo de simulación: 100000 seg

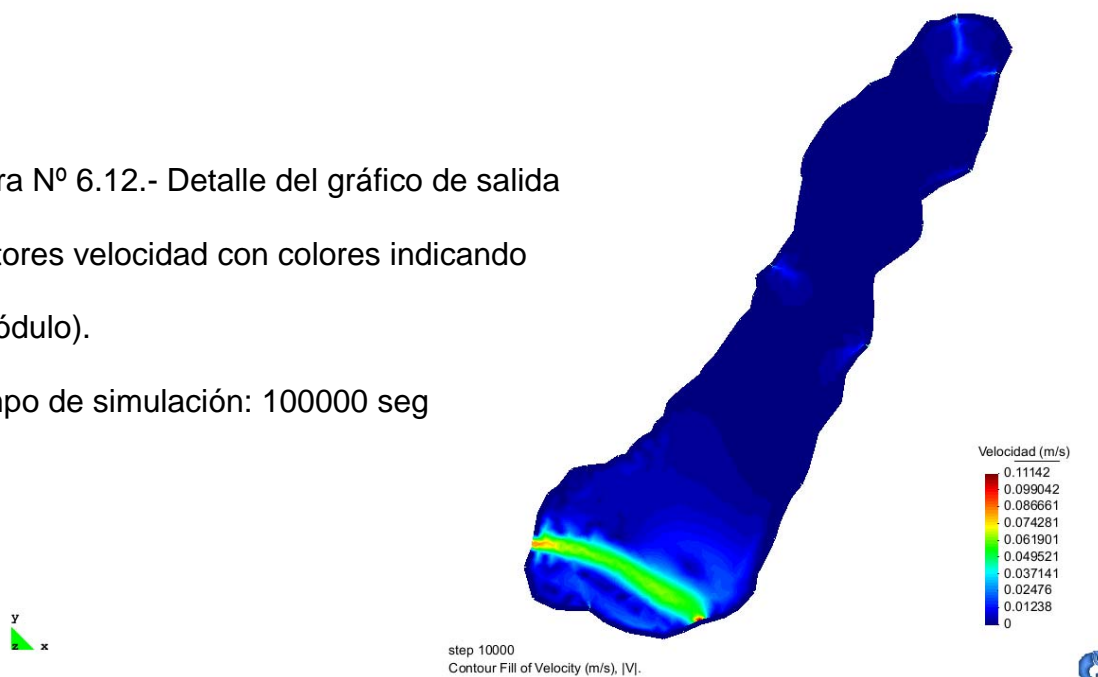


Figura N° 6.13.- Detalle del gráfico de salida
(vectores velocidad con colores indicando
el módulo).

Tiempo de simulación: 100000 seg

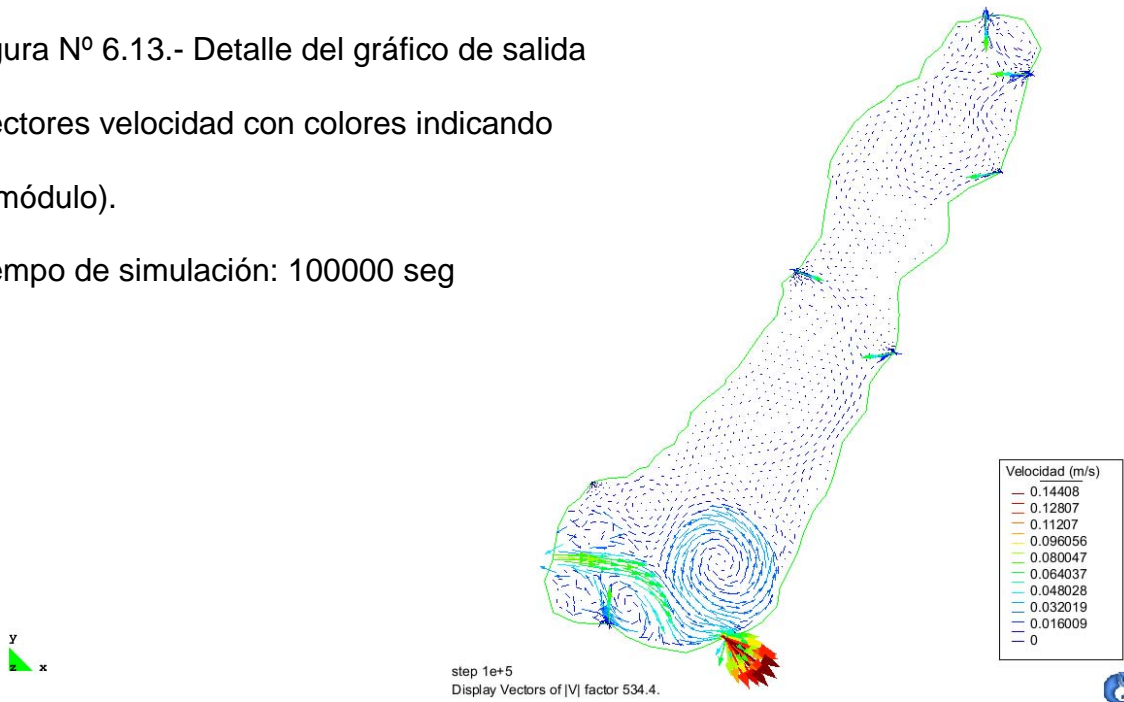


Figura N° 6.14.- Detalle del gráfico de salida
(vectores velocidad con colores indicando
el módulo).

Tiempo de simulación: 120000 seg

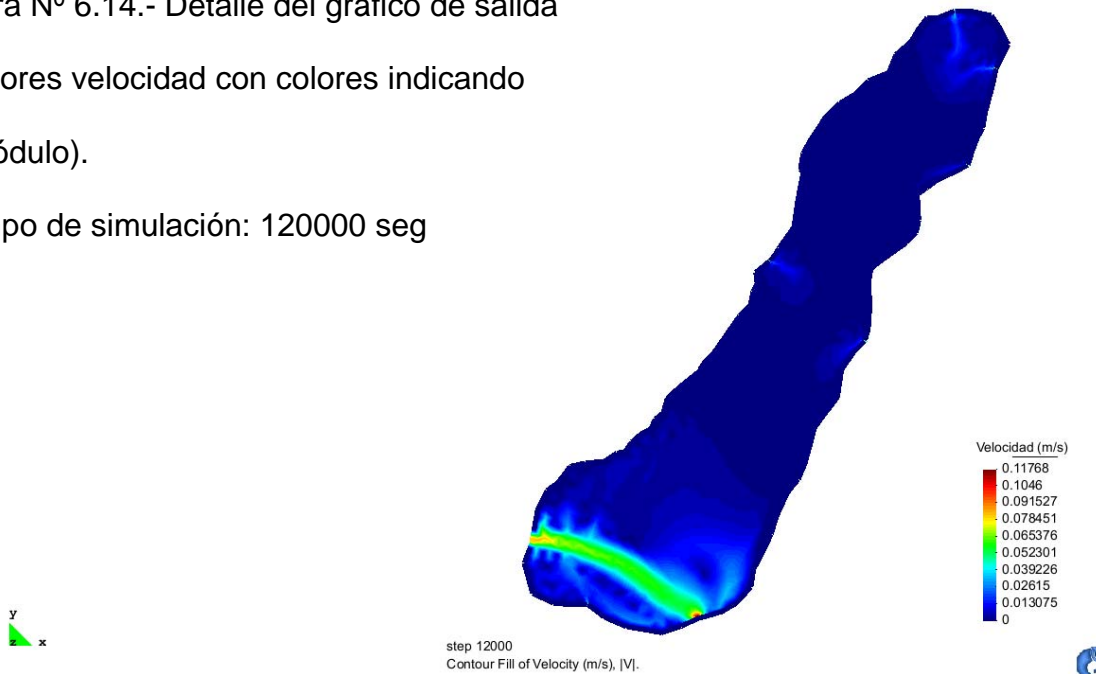


Figura N° 6.15.- Detalle del gráfico de salida
(vectores velocidad con colores indicando
el módulo).

Tiempo de simulación: 120000 seg

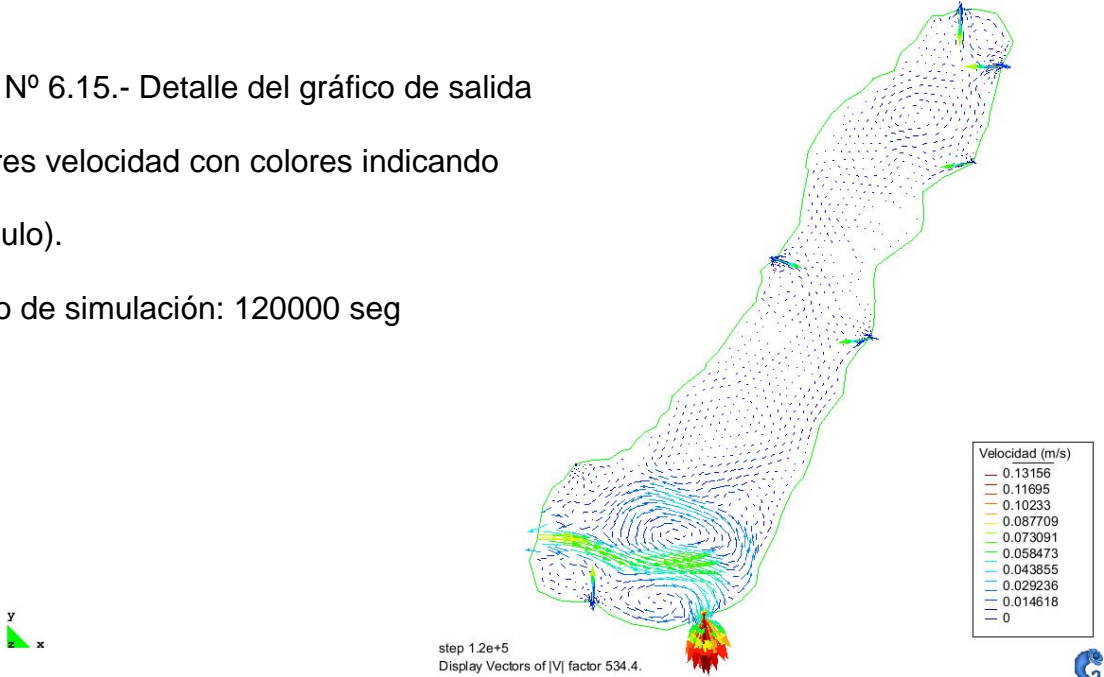


Figura N° 6.16.- Detalle del gráfico de salida
(vectores velocidad con colores indicando
el módulo).

Tiempo de simulación: 160000 seg

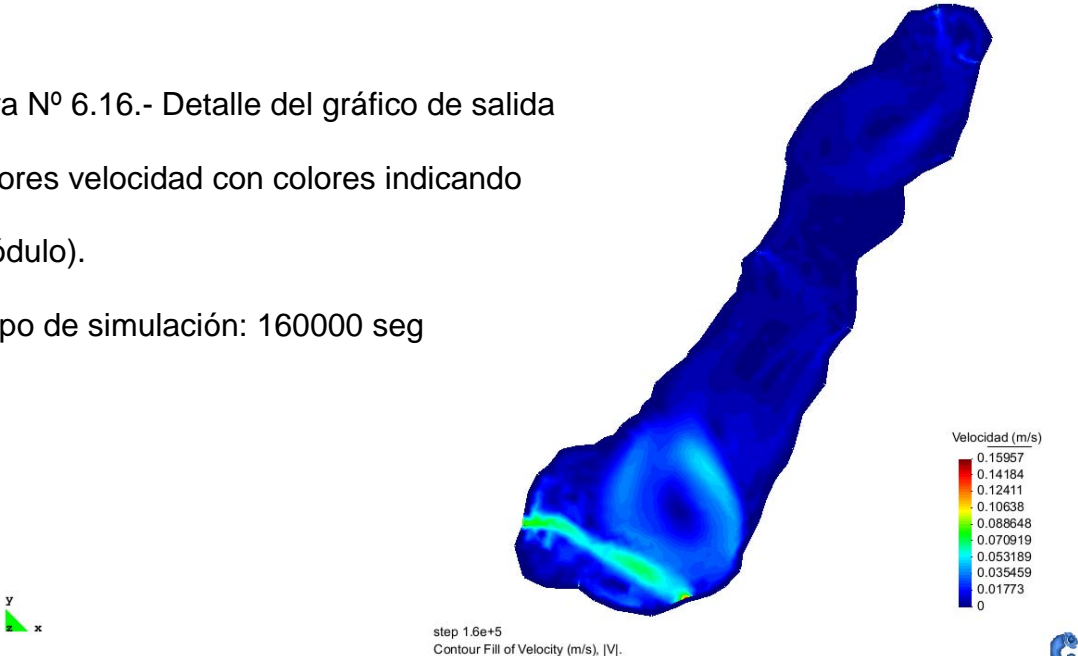


Figura N° 6.17.- Detalle del gráfico de salida
(vectores velocidad con colores indicando
el módulo).

Tiempo de simulación: 160000 seg

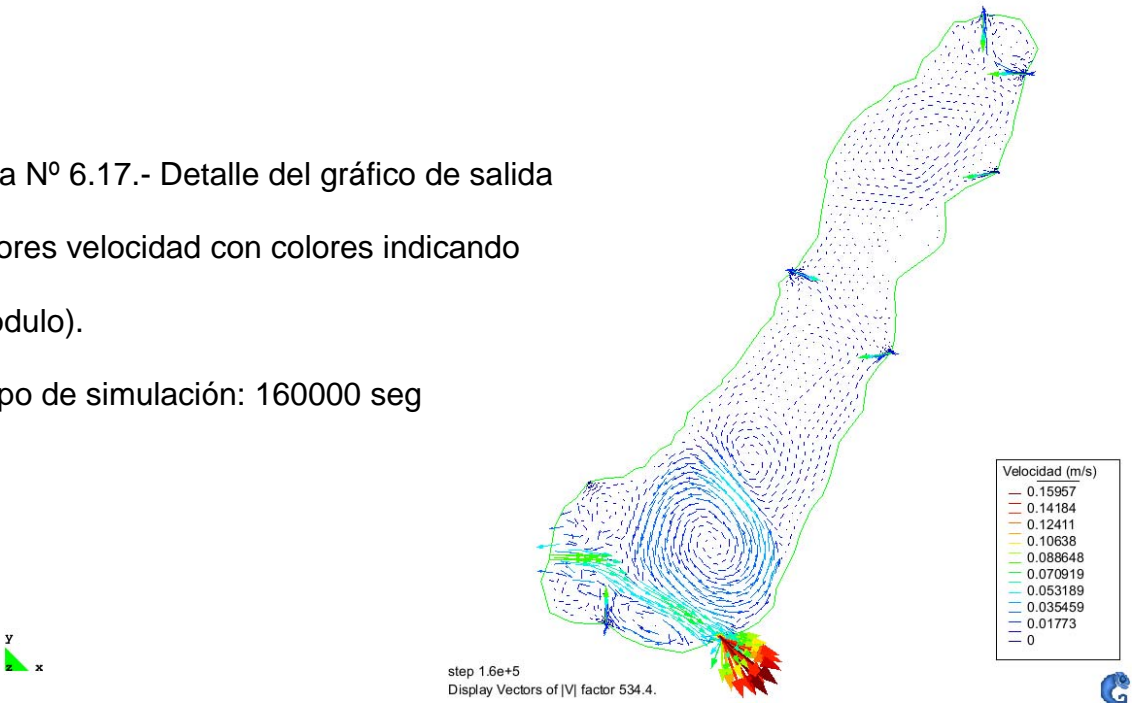


Figura N° 6.18.- Detalle del gráfico de salida
(vectores velocidad con colores indicando
el módulo).

Tiempo de simulación: 200000 seg

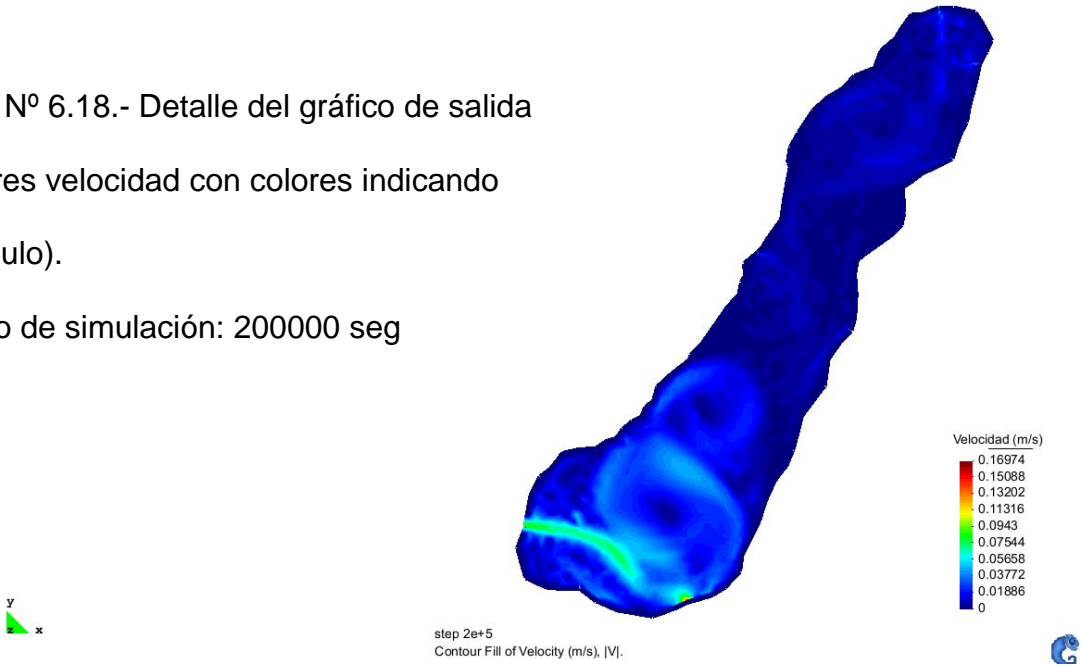
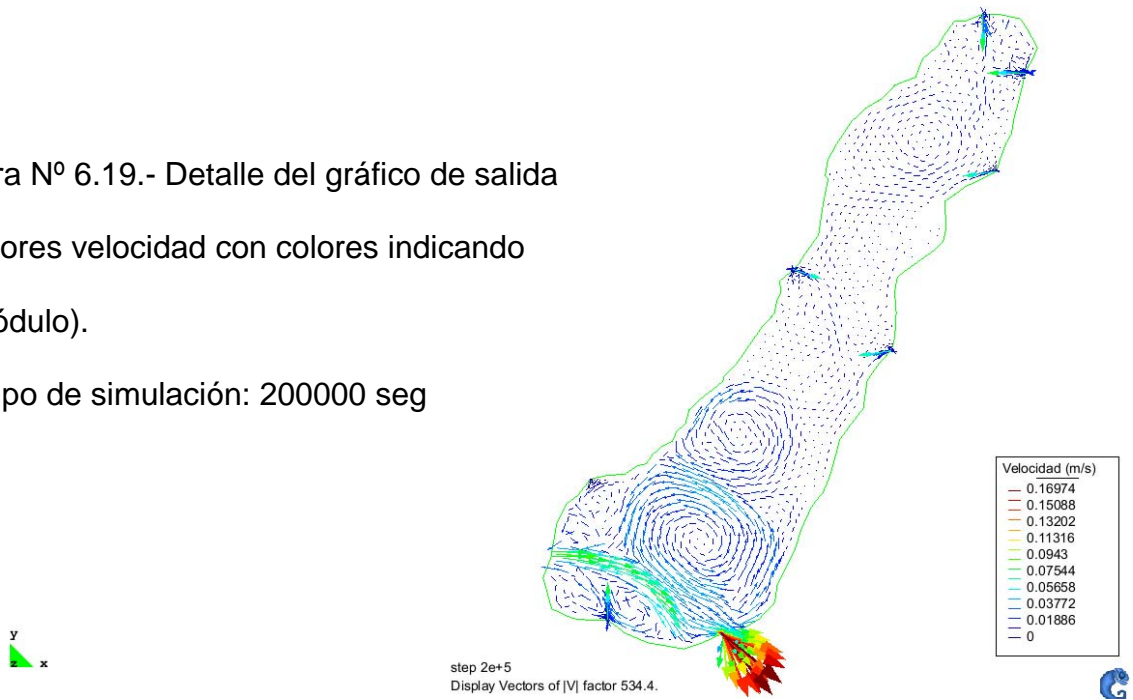


Figura N° 6.19.- Detalle del gráfico de salida
(vectores velocidad con colores indicando
el módulo).
Tiempo de simulación: 200000 seg



2.2.- Estabilidad térmica

Tal como se planteó en el Capítulo 3, previo a la implementación del modelo fue necesario verificar la posible existencia de una termoclina/quimioclina estable. Utilizando la metodología allí señalada se calcularon los valores de la energía potencial, estabilidad, energía cinética entregada por el viento y la frecuencia de Brunt - Vaisala. Durante el muestreo realizado para ésta Tesis no se observó la existencia de termoclina estable, aunque si existían antecedentes para el mismo cuerpo de agua (Kieffer, 2000, Figura N° 6.20). Es por ello que se tomó la mayor diferencia de temperatura entre hipolimnio y epilimnio citada ($1\text{ }^{\circ}\text{C/m}$) y con ella se calculó la mayor energía potencial probable para el lago.

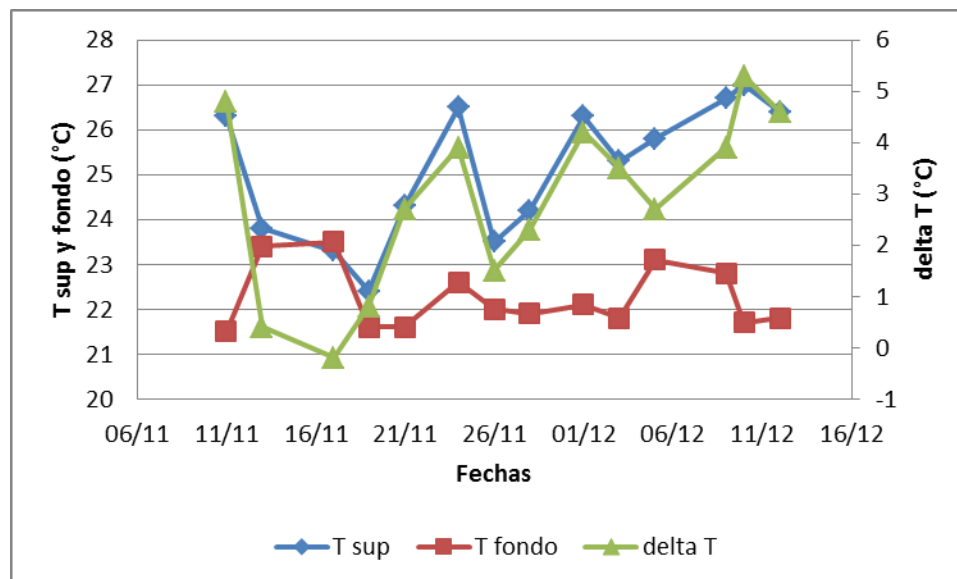


Figura N°6.20.- Temperaturas de superficie y fondo y diferencias entre ambas para el lago P.A. F. Candiotti (tomado de Kieffer, 2000).

En el gráfico N° 6.21 se presentan los resultados obtenidos del cálculo de estabilidad y energía cinética entregada por el viento, mientras que la Figura N° 6.22 es una ampliación de la anterior, referida al mes de diciembre. Como puede observarse en la primera de ellas, pese a haberse tomado el mayor gradiente térmico observado y utilizarse el mismo para todo el año, no se observa la formación de una termoclina estable aunque, como puede notarse en el detalle de la Figura N° 6.22 (líneas remarcadas en azul), con una leve diferencia (en menos) de la acción del viento, podrían llegar a darse períodos de alrededor de dos semanas en los que se mantuviera la termoclina.

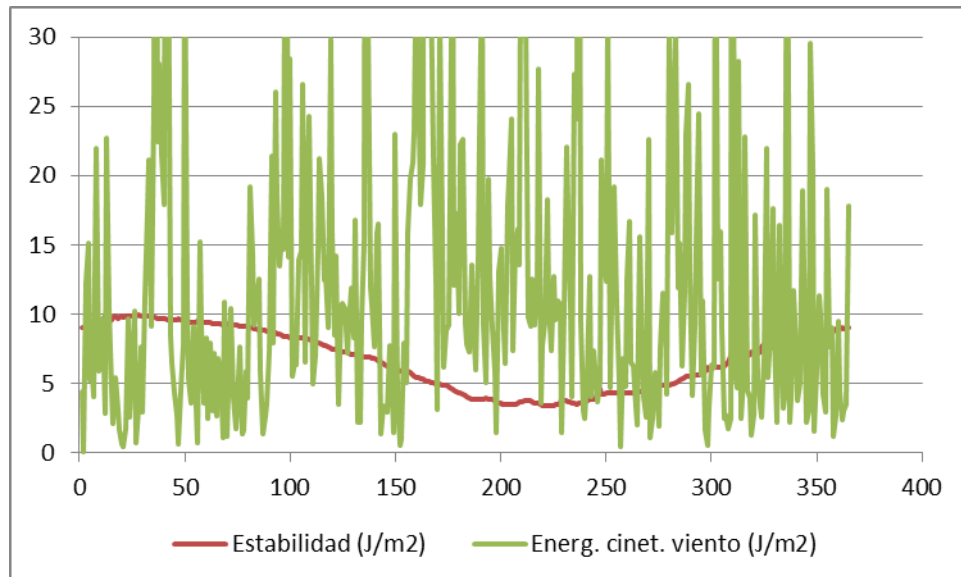


Figura N° 6.21.- Valores máximos probables de estabilidad y de energía cinética entregada por el viento.

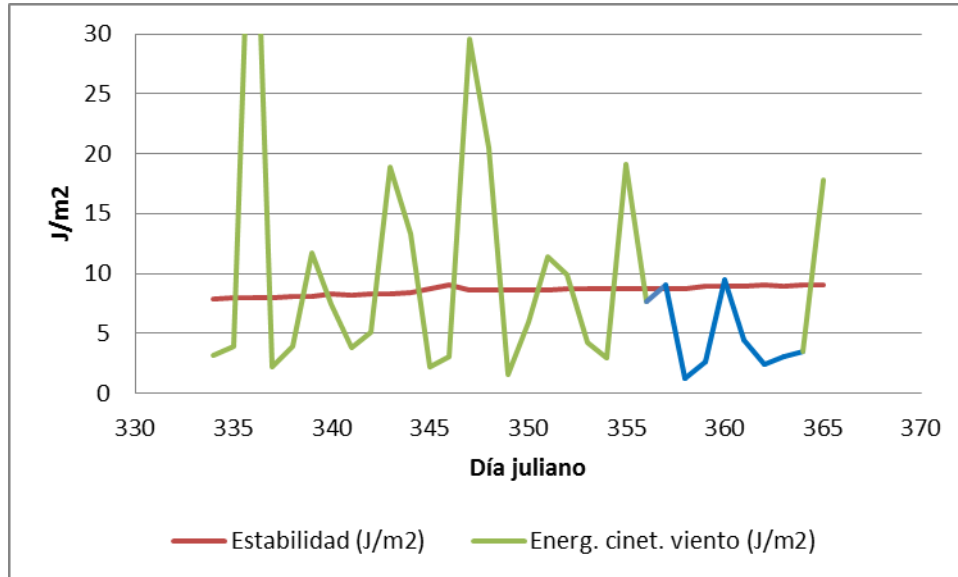


Figura N° 6.22.- Detalle para el mes de diciembre de los valores máximos probables de estabilidad y de energía cinética entregada por el viento.

En la Figura N° 6.23 se presenta la frecuencia de Brunt – Vaisala, donde se muestra al lago actuando como un oscilador, en caso de observarse la diferencia térmica utilizada. Si no existe diferencia de densidad en profundidad el valor de N es nulo, indicando que no existirán oscilaciones en profundidad, sino mezcla completa. Por el contrario, a mayor diferencia de densidades entre superficie y fondo, aumentará el valor de la estabilidad (S) aumentando la resistencia a la mezcla y por lo tanto las capas a lo sumo oscilarán con una frecuencia N . Estas oscilaciones, reflejarán la posibilidad del viento de actuar como agente de mezcla de las aguas del lago. Como puede verse

en la Figura N° 6.23, los valores de N “copian” el trazado de los valores de estabilidad, presentando las mayores frecuencias en los meses más cálidos.

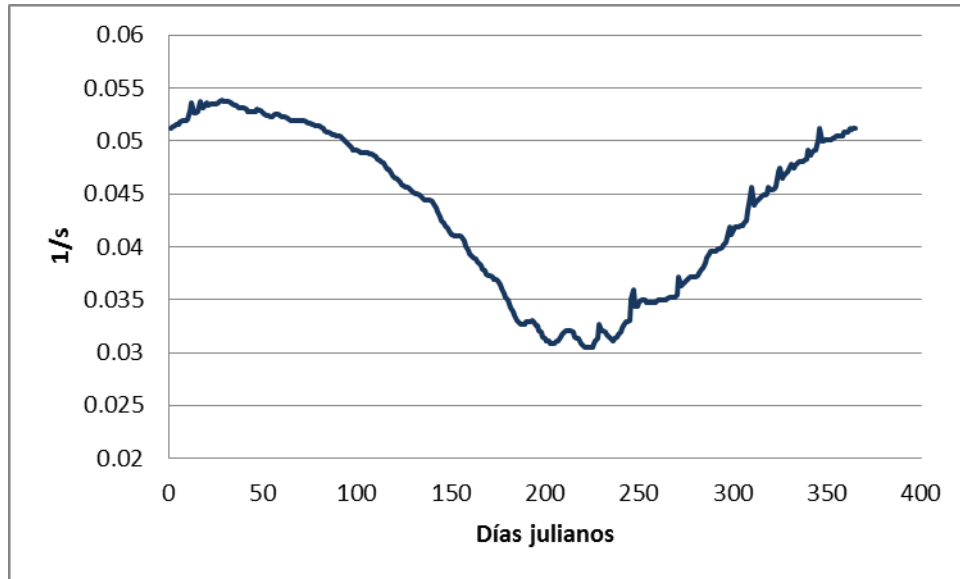


Figura N°6. 23.- Frecuencia máxima de Brunt – Vaisala, para toda la columna de agua.

Los resultados anteriores muestran que en el cuerpo de agua, de acuerdo a las condiciones meteorológicas que se observen, podrá encontrarse la existencia de una termoclina de corta existencia temporal. El funcionamiento de las bombas en ese caso, suministrando entre uno y dos órdenes de magnitud más de energía que la aportada por el viento permite romper dicha estratificación y justificar el uso de un modelo de fugacidad monocapa para analizar la calidad del agua.

7 - RESULTADOS Y DISCUSION

	Página N°
1.- Introducción	7-2
2.- Resultados aplicando redes neuronales	7-2
3.- Resultados aplicando el modelo dinámico de fugacidad	7-11
3-1.- Submodelo de radiación	7-11
3-2.- Submodelo de cianofíceas	7-14
3-3.- Submodelo de microcistina – LR	7-16
3-3-1- Análisis de sensibilidad	7-21
3-3-2- Análisis de Montecarlo	7-28

1.- Introducción

En este capítulo se presentan los resultados de la aplicación de los modelos desarrollados. Para hacerlo se lo dividió en dos partes: en la primera de ellas, se analizan los resultados obtenidos mediante la metodología de las redes neurales; mientras que en la segunda parte, se muestran y discuten los resultados de la aplicación del modelo de simulación dinámica.

2.- Resultados aplicando redes neuronales

A fin de comparar la metodología utilizada, se tomó como base la estadística multivariada. Mediante la utilización del software OpenStat (Version 3 - GNU General Public License – Free Software Foundation – 2007) y usando parámetros medidos (temperatura del aire, temperatura del agua, pH, conductividad, color, turbiedad, clorofila “a”, fósforo total y sumatoria de nitrógeno), se buscó describir las variaciones de las concentraciones de cianofitas (número de individuos por mililitro). Para ello se tomaron los datos de la estación sur del lago. Posteriormente, utilizando la ecuación de regresión obtenida, se utilizó la misma con fines predictivos para la estación norte. Para ello se utilizaron los mismos parámetros con los cuales se ajustó la ecuación de regresión (y que fueron tomados en la misma fecha). Si bien la herramienta de comparación elegida se usa generalmente con fines descriptivos, en las ciencias ambientales con asiduidad suelen extrapolarse resultados de la regresión con fines de pronóstico.

En la Tabla N° 7-1, se presentan los resultados de la regresión y en la Tabla N° 7-2 los correspondientes al análisis de la varianza; mientras que en la Figura N° 7-1, se grafica en función del tiempo, los valores de las concentraciones de cianofitas medidos en la estación sur y los calculados mediante la ecuación de regresión.

Variable	β	Error estándar	t
Temperatura del aire	-208,270	1294,172	-0,161
Temperatura del agua	-231,066	1338,079	-0,173
pH	12752,116	9100,933	1,401
Conductividad	4183,134	8325,426	0,502
Turbiedad	1805,075	915,475	1,972
Color	-693,926	508,392	-1,365
Clorofila "a"	-74,327	108,537	-0,685
Fósforo total	-46,247	49,553	-0,933
Sumatoria de N	10769,907	4976,303	2,164
Intercepción	-115588,407	73765,837	-1,567

Tabla N° 7-1.- Resultados de la regresión para la estación sur (β : coeficiente de regresión, t: valor del estadístico de Student). Cantidad de datos: 31.-

Fuente	g.l.	S.C.	C.M.	F	Prob > F
Regresion	9	5959285501,230	662142833,470	2,844	0,0233
Residual	21	4889893502,447	232852071,545		
Total	30	10848179003,677			

Tabla N° 7-2.- Análisis de la varianza, aplicado a la regresión (g.l.: grados de libertad; S.C.: suma de cuadrados; C.M. cuadrado medio del error; F: estadístico de Snedecor; coeficiente de correlación múltiple: $R^2 = 0,5493$).

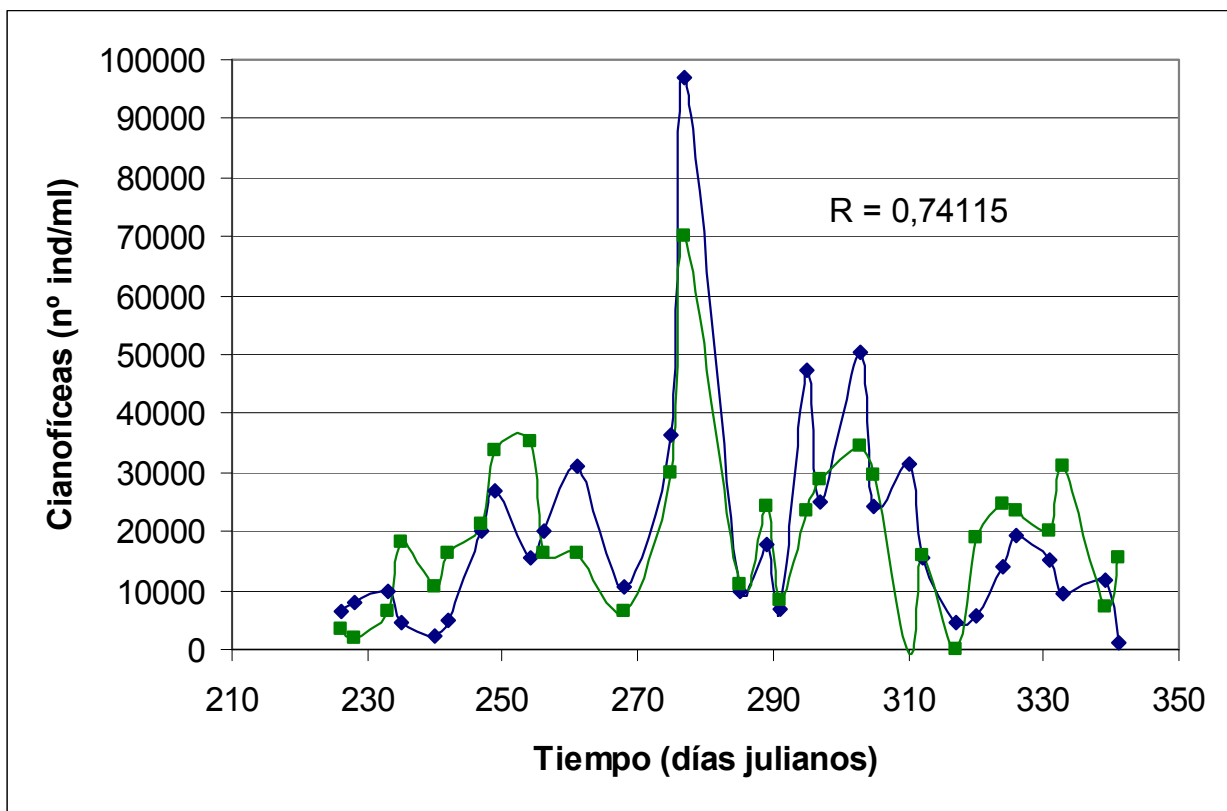


Figura N° 7-1.- Resultados de la aplicación del análisis de regresión múltiple a los datos de la estación sur (en verde). En azul, datos medidos. R : coeficiente de correlación múltiple.

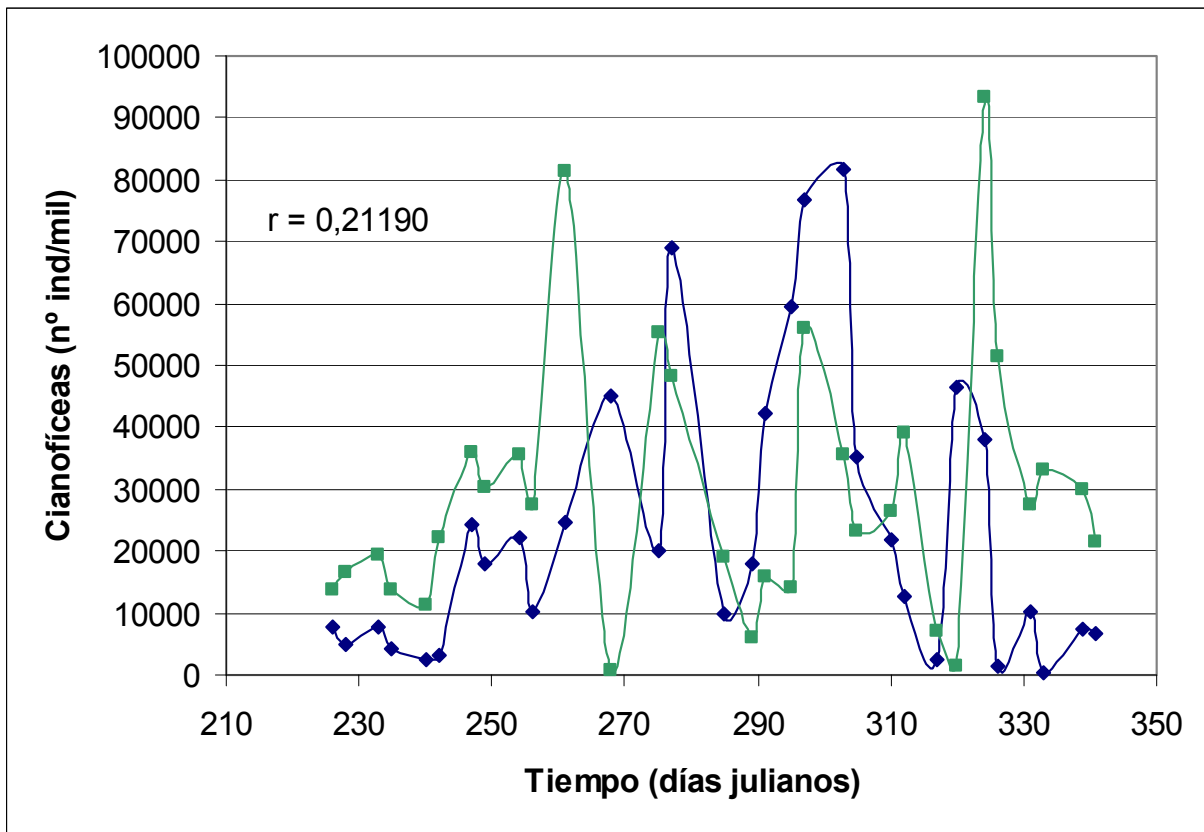


Figura N° 7-2.- En azul, datos de cianofíceas medidos en la estación norte. En verde, datos de cianofíceas calculados con la ecuación de regresión ajustada con datos de la estación sur (Tabla N°1). r : coeficiente de correlación entre los datos de cianofíceas medidos y calculados.

Con el fin de aplicar las redes neuronales, se escribió un programa en lenguaje MatLab ® para una red backpropagation con momentum, de acuerdo a lo detallado en el capítulo de redes neuronales. La aplicación del programa se realizó en dos partes: la

primera de ellas para la etapa de aprendizaje de la red, mientras que la segunda es para utilizar los resultados de dicho aprendizaje con fines predictivos.

La metodología empleada fue similar a la utilizada en el caso de la regresión múltiple. Se usaron los datos de la estación sur con fines de calibración (en realidad de aprendizaje de la red), con las mismas variables (y datos) de entrada que en el caso de la regresión múltiple; y luego se pronosticaron las concentraciones correspondientes a la estación norte. Los resultados se presentan en las Figuras N° 7-3 y N° 7-4.

La red neuronal backpropagation con momentum empleada, posee en su primera capa un elemento por cada una de las variables consideradas. La cantidad de componentes de la segunda capa (capa oculta), se obtuvieron por ajuste, mediante ensayo y error, resultando en un número de tres. De igual manera, también se ajustaron los otros dos parámetros de la red: los coeficientes alfa (en 0,04) y el coeficiente gamma (en 0,9) (la descripción de los mismos está en el capítulo de redes). En ambos casos, el parámetro de ajuste empleado fue el valor de Ji cuadrado (relación entre los cuadrados de los valores observados y los de salida de la red).

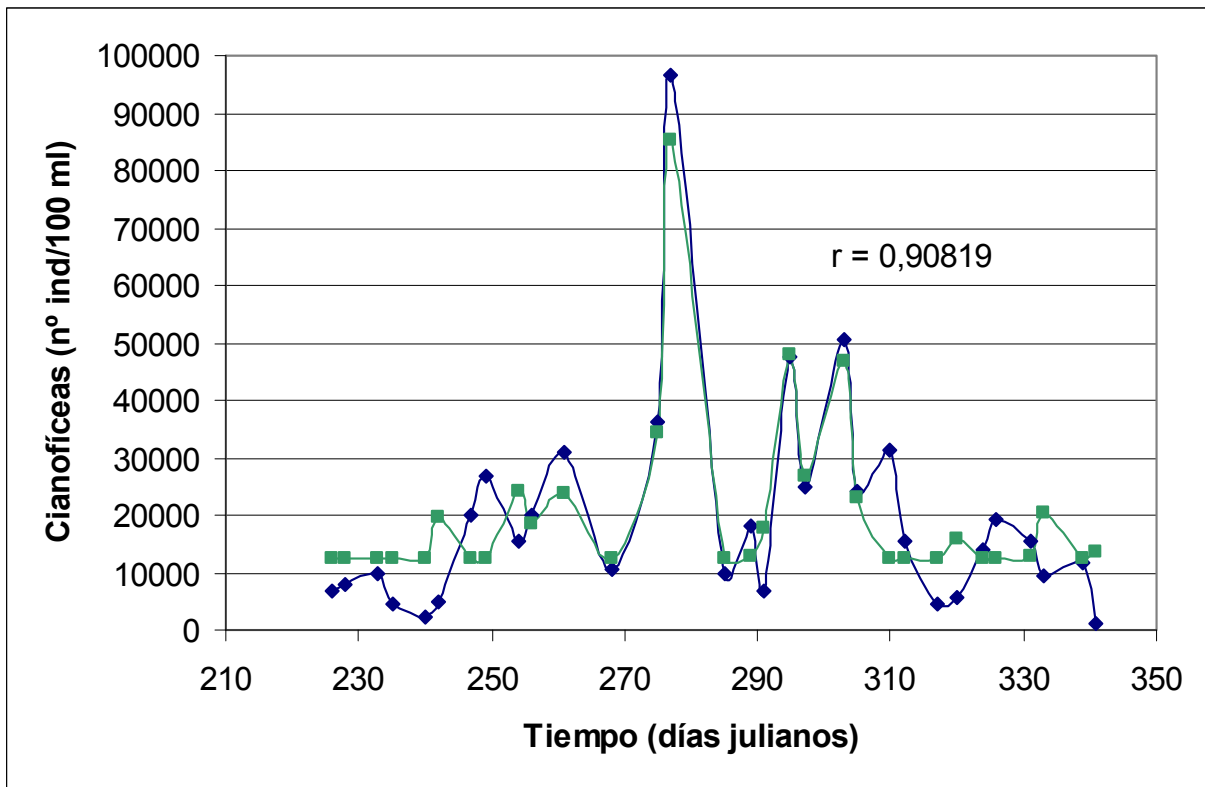


Figura N° 7-3.- Resultados de la aplicación del análisis redes neuronales a los datos de la estación sur (en verde). En azul, datos medidos. r ; coeficiente de correlación entre ambos grupos de datos.

Con el fin de comparar ambas metodologías, se analizó la significación de los coeficientes de correlación obtenidos (Tabla N° 7-3). Para ello se calculó el estadístico de Student, mediante la ecuación:

$$t_{\text{exp}} = \frac{r \sqrt{n - 2}}{\sqrt{1 - r^2}} \quad (7-1)$$

donde n es el número de datos utilizados en la correlación; $n-2$ son los grados de libertad y éste valor de t_{exp} debe ser contrastado con los valores tabulados t ($g.l.=n-2$; $q=1 - \alpha/2$). En nuestro caso tomamos como nivel de significación (α), el valor de 5%.

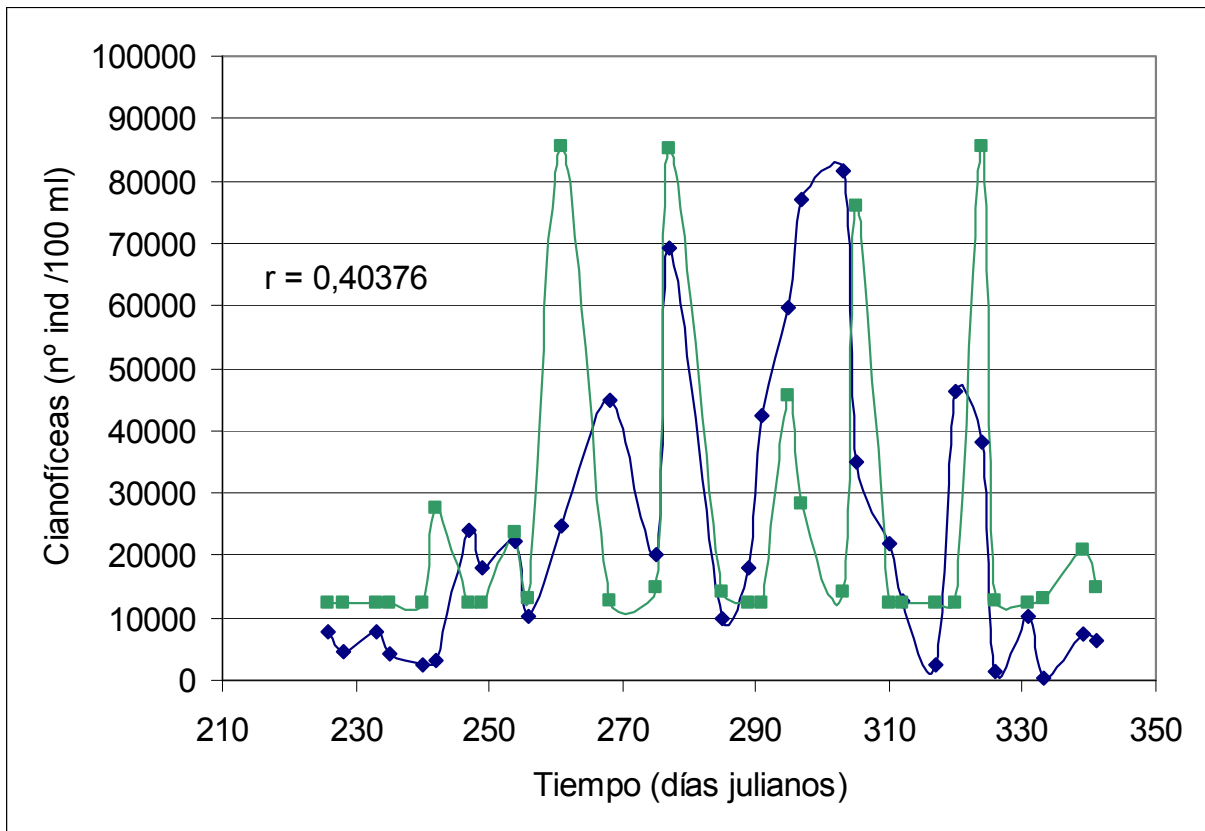


Figura N° 7-4.- En azul, datos de cianofíceas medidos en la estación norte. En verde, datos de cianofíceas calculados mediante la red neuronal, con aprendizaje efectuado con los datos de la estación sur. r : coeficiente de correlación entre los datos de cianofíceas medidos y calculados.

Ensayo	r calculado	t experimental	Significación
Regresión ajuste punto sur	0,74115	5,95	< 5%
Redes ajuste punto sur	0,90819	11,68	< 5%
Regresión pronóstico punto norte	0,21190	1,17	> 25%
Redes pronóstico punto norte	0,40376	2,38	< 5%

Tabla N° 7-3.- Valores calculados y nivel de significación para los coeficientes de correlación calculados.

Puede observarse que, si bien ambas técnicas (regresión múltiple y redes neuronales) usadas en el punto sur como herramienta de ajuste / aprendizaje dan valores significativos, la metodología de la regresión múltiple explica tan sólo un 55% de la varianza total, mientras que el de las redes neuronales, algo más del 88%. Por otro lado, utilizando los valores hallados mediante ambas técnicas con el fin de pronosis para los datos del punto norte, la regresión múltiple no da valores significativos (al nivel del 5% considerado), mientras que la red neuronal sí lo hace.

Dada la relativamente buena respuesta de la red neuronal, se utilizó esa herramienta con el fin de analizar las evoluciones de las concentraciones de microcistina-LR en las aguas del lago. En la Figura N° 7-5 puede observarse el ajuste de aprendizaje de la red, con los datos correspondientes al punto sur, mientras que en la Figura N° 7-6, el pronóstico efectuado sobre los valores del punto norte. En la Tabla

Nº7-4, se muestra la significación de dichos ajustes. Si bien en la etapa de aprendizaje se logra una explicación del 68% de la varianza de las concentraciones de microcistina, el pronóstico sobre los datos del otro punto de muestreo no es significativo.

Ensayo	r calculado	t experimental	Significación
Redes ajuste punto sur	0,83564	8,19	< 5%
Redes pronóstico punto norte	0,19761	1.09	> 25%

Tabla Nº 7-4.- Valores calculados y nivel de significación para los coeficientes de correlación calculados para el ajuste mediante redes neuronales.

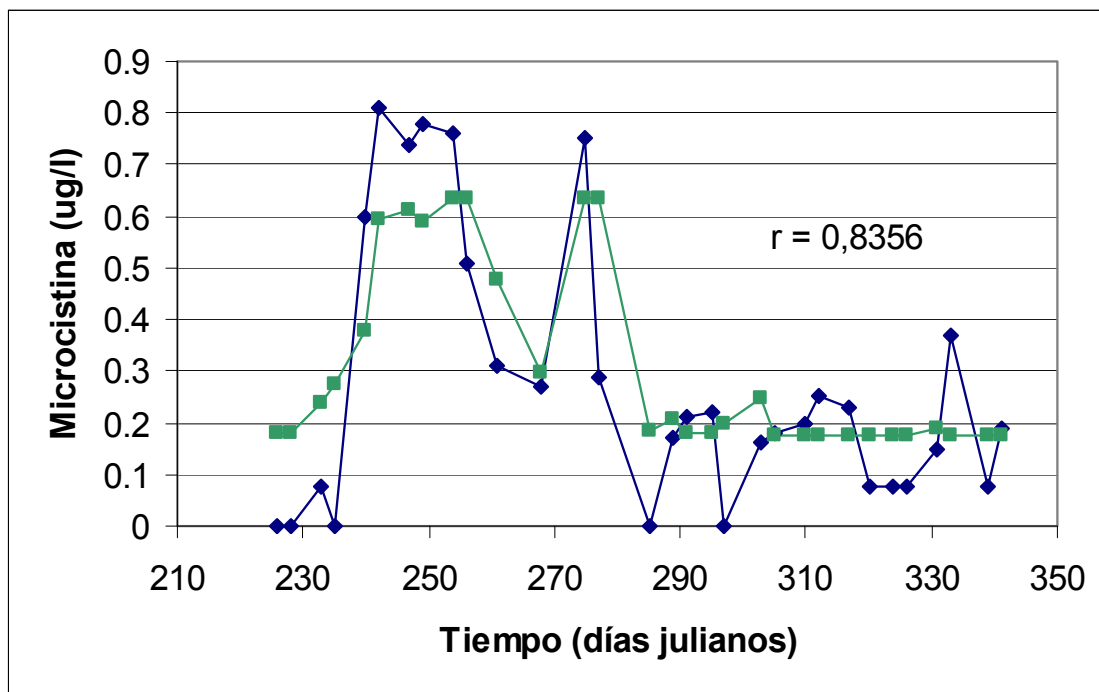


Figura Nº 7-5.- En azul, datos de microcistina-LR medidos en la estación sur. En verde, datos calculados mediante la red neuronal (etapa de aprendizaje). r: coeficiente de correlación entre valores calculados y medidos.

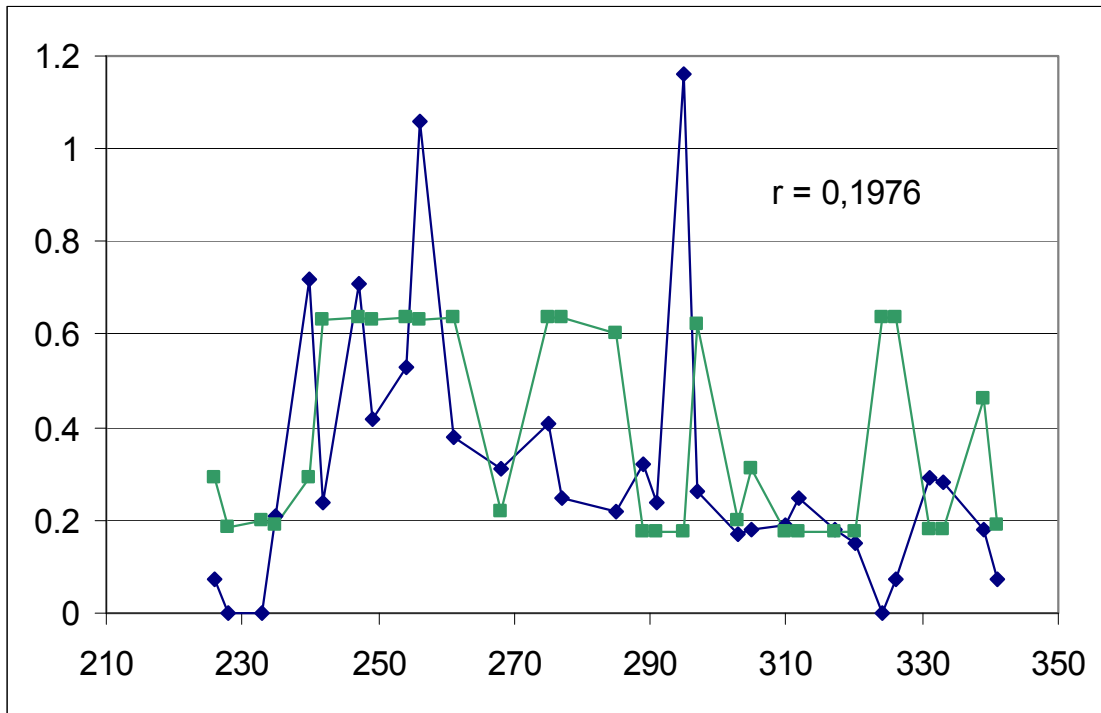


Figura N° 7-6.- En azul, datos de microcistina-LR medidos en la estación norte. En verde, datos calculados mediante la red neuronal (etapa de prognosis). r: coeficiente de correlación entre los datos medidos y calculados.

3.- Resultados aplicando el modelo dinámico de fugacidad

El modelo dinámico está constituido por tres submodelos: el de radiación, el de cianofíceas y el de microcistina-LR. A continuación se describen por separado los resultados de los tres submodelos.

3-1.- Submodelo de radiación

Como se indicó en el capítulo correspondiente, debido a que la hipótesis de éste trabajo es la fuerte relación existente entre la radiación solar y las cantidades de cianofitas en el medio, el primero de los submodelos permite calcular la radiación global incidente en el cuerpo de agua, valor independiente de la temperatura del mismo. Para el modelo implementado se prefirió calcular el término de radiación global en lugar de tomarlo como variable de entrada a partir de valores tomados en campo, dado que no siempre existen datos de éste parámetro dado que no es común su medida, debiéndose en esos casos realizar aproximaciones para cada uno de los cuerpos de agua de interés.

El modelo utilizado fue escrito en lenguaje MatLab® y se adjunta al final del capítulo de Anexos. A fin de considerar las bondades del mismo para predecir la radiación global incidente, se comparó la salida de dicho submodelo con valores existentes en la bibliografía (Piacentini, 2010). Las entradas del modelo son: la constante solar ($4,871 \text{ MJ/m}^2/\text{h}$); la ubicación del cuerpo de agua (latitud y longitud); la longitud del meridiano estándar para la zona de tiempo; la altura sobre el nivel del mar del cuerpo de agua; ángulo de obstrucción de la radiación solar para poder llegar al cuerpo de agua y los coeficientes de atenuación solar. El programa calcula en primer lugar la declinación solar, las horas de salida y puesta del sol (y con ellos la duración del día solar) y luego la radiación solar global diaria incidente sin considerar la nubosidad. Finalmente se tiene en cuenta la nubosidad (y se calcula la radiación diaria correspondiente), simulando la formación de nubes a través de valores aleatorios alrededor del valor medio anual.

Si bien los datos de salida del programa escrito son diarios, a fin de comparar estos resultados con los datos publicados, se calculó el valor medio mensual. La gráfica correspondiente se presenta como Figura N° 7-7, mostrándose en la misma los valores de Ji cuadrado calculado y tabulado. Es de hacer notar que los valores publicados (Piacentini, 2010) son el promedio de tres estaciones de monitoreo situadas en la región litoral y Gran Buenos Aires (Oliveros, San Miguel y Castelar). Dado que las mismas se encuentran un poco más al sur que el cuerpo de agua considerado, los valores medidos serán algo menores a los simulados. Como el modelo calcula en realidad los datos de radiación diaria (en lugar de los mensuales), en la Figura N° 7-8 se presentan también estos resultados para ambas situaciones (con y sin nubosidad).

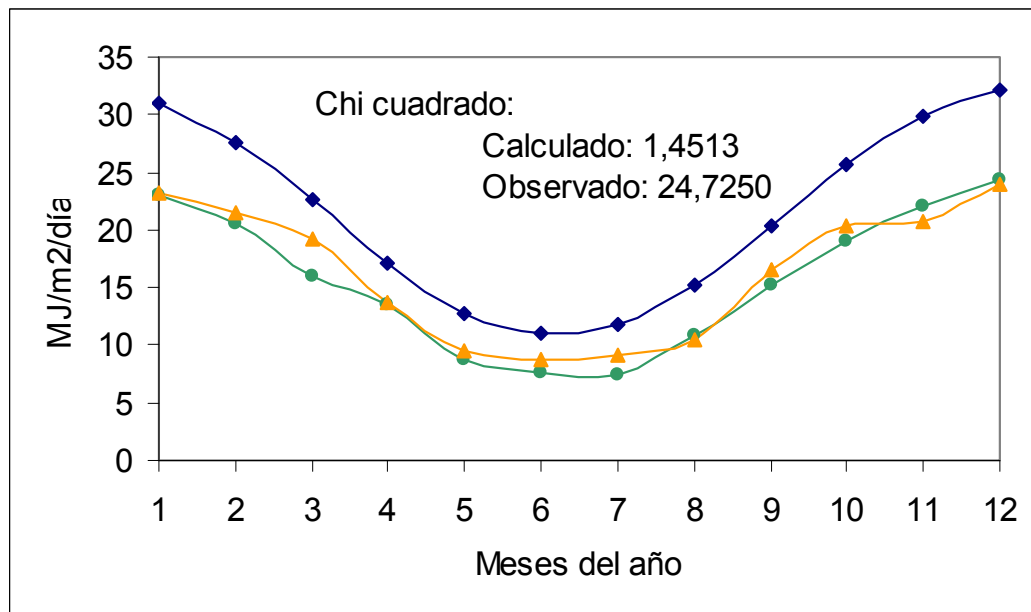


Figura N° 7-7.- Radiación global diaria (promedio mensual). Anaranjado: datos medidos (Piacentini, 2010); en verde: datos ajustados mediante el modelo, teniendo en cuenta nubosidad; en azul, datos ajustados con el modelo sin nubosidad. Chi cuadrado

calculado: entre los datos medidos y los calculados teniendo en cuenta nubosidad, chi cuadrado observado: valor de tabla (grados de libertad 1 y 11, probabilidad 99%)

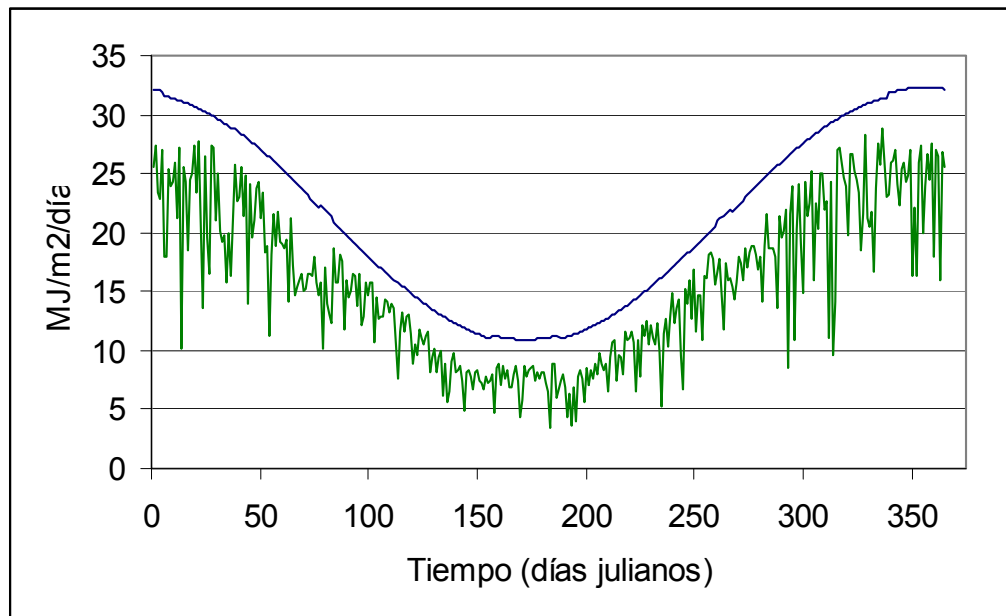


Figura N° 7-8.- Radiación global diaria. En verde, datos ajustados mediante el modelo, teniendo en cuenta nubosidad; en azul, datos ajustados por el modelo sin nubosidad.

Como puede observarse a través de los valores del estadístico Chi cuadrado, el ajuste del modelo a los datos medidos es muy bueno.

3-2.- Submodelo de cianofíceas

Para éste submodelo, se contó (además de los muestreos realizados) con un conjunto de datos obtenidos en campañas efectuadas en años anteriores en el mismo cuerpo de agua (Kieffer, 2000). Estos fueron utilizados para la calibración de los parámetros del modelo. Como se explicitó en el capítulo correspondiente, los datos de entrada que utiliza el submodelo de cianofíceas son la radiación global diaria (obtenida mediante el submodelo de radiación) y la temperatura media del aire. El otro dato necesario es la cantidad inicial de células por mililitro. Utilizando mínimos cuadrados, a partir de dichos datos de entrada se ajustaron los parámetros del modelo (y cuyos valores se indicaron en el capítulo correspondiente).

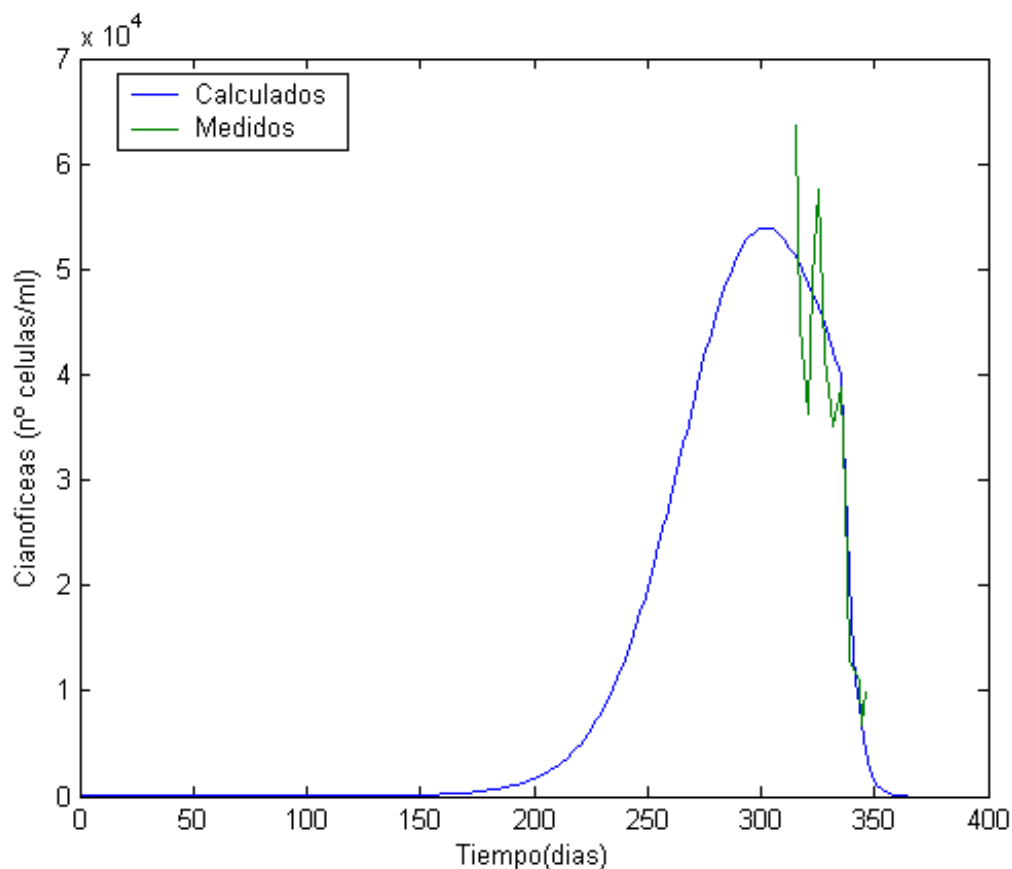


Figura N° 7-9.- Calibración del submodelo de cianofíceas. Datos tomados de Kieffer (2000) (verde) y calculados con el modelo (azul).

El coeficiente de correlación entre datos observados y calculados fue de 0.9213 para el caso de la calibración del modelo y de 0.5195 para el caso de la validación. En ambos casos, dichos coeficientes fueron altamente significativos ($p < 0.1\%$, g.l. = 12).

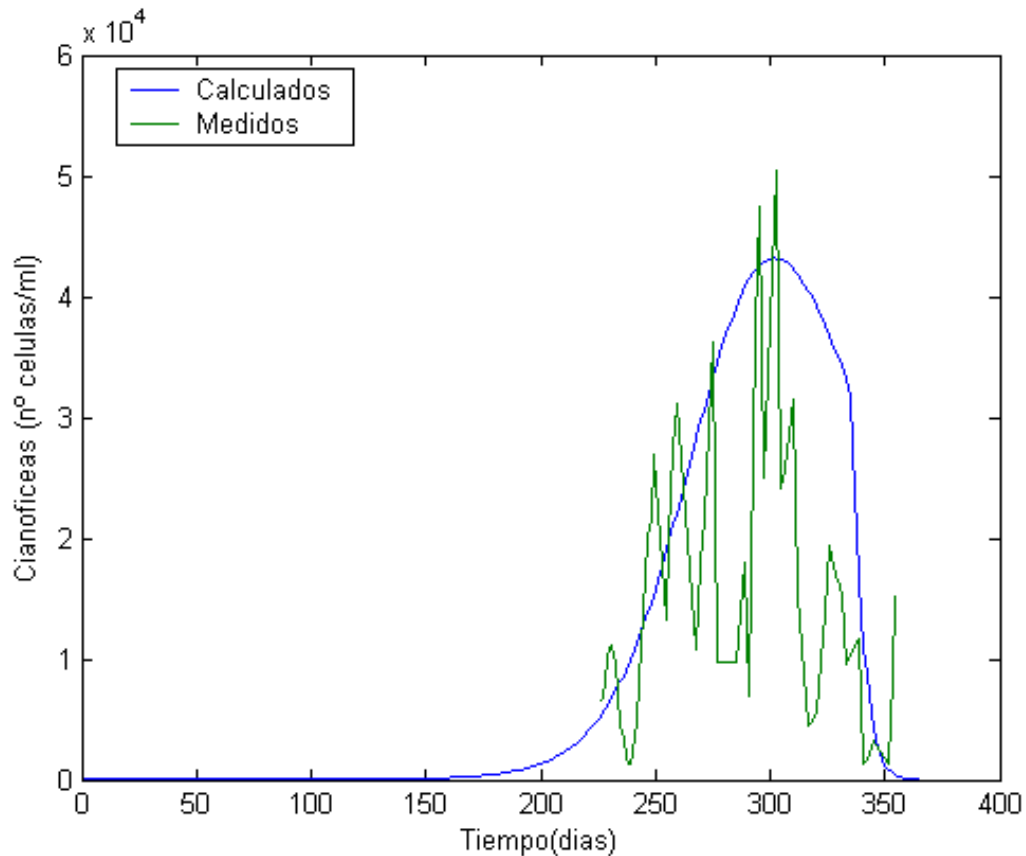


Figura N° 7-10.- Validación del submodelo de cianofíceas. Datos medidos para esta tesis (verde) y calculados con el modelo (azul).

3-3.- Submodelo de microcistina – LR

El submodelo de fugacidad desarrollado para explicar las evoluciones de las concentraciones de microcistina – LR en forma disuelta, fue escrito en lenguaje MatLab®, teniendo en cuenta tres compartimientos (agua, sedimentos de fondo y aire).

Este submodelo toma como valores de entrada, los parámetros correspondientes al cuerpo de agua y su entorno, mientras que calcula las concentraciones ingresantes de microcistina - LR (a través de la generación por el fitoplancton), mediante una relación exponencial, de acuerdo a lo señalado en el capítulo correspondiente.

Los resultados de la aplicación de este submodelo, teniendo en cuenta radiación con nubosidad, se presentan en la Figura N° 7-11 y una ampliación (correspondiente al período de datos medidos) en la Figura N° 7-12.- En las Figuras N° 7-13 y 7-14, se presentan los resultados para el caso de utilizar los datos de radiación sin nubosidad. Es necesario resaltar nuevamente que estos resultados provienen de una cadena de submodelos (con los errores de ajuste que conlleva cada uno). Teniendo en cuenta su posibilidad de ser predictivo, resulta una excelente aproximación, dado que el coeficiente de correlación entre los valores medidos y ajustados mediante el modelo, es altamente significativo ($p < 0.1\%$ para el caso de radiación con nubosidad y $p < 0.6\%$ para el caso de radiación sin nubosidad).

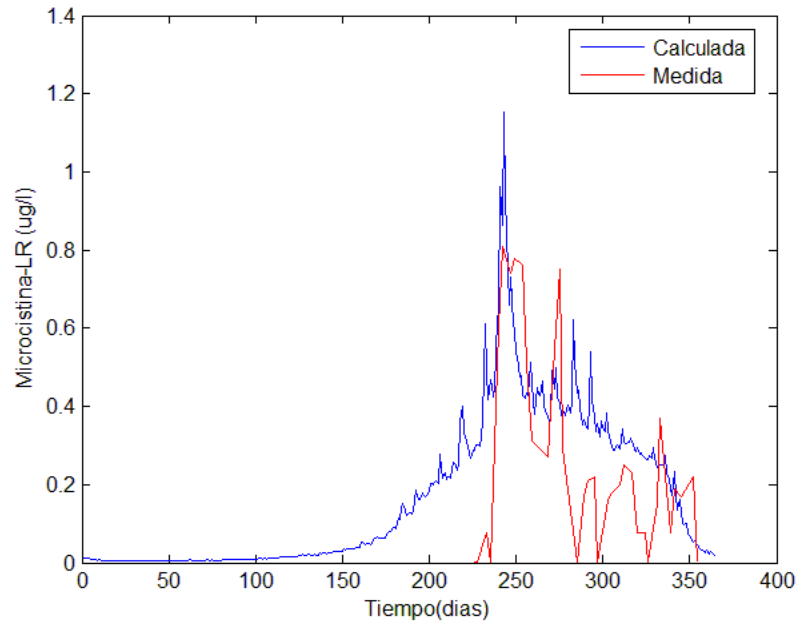


Figura N° 7-11.- Concentraciones de microcistina – LR disuelta en función del tiempo (radiación con nubosidad). Rojo: valores medidos para esta tesis; azul: valores ajustados mediante el modelo.

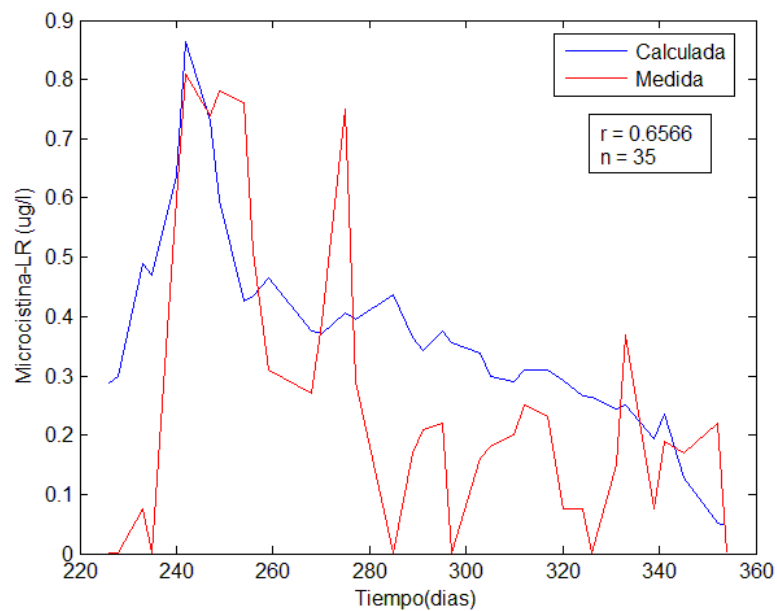


Figura N° 7-12.- Concentraciones de microcistina – LR disuelta en función del tiempo (radiación con nubosidad). Rojo: valores medidos para esta tesis; azul: valores

ajustados mediante el modelo. r = coeficiente de correlación entre datos medidos y ajustados. n = número de datos

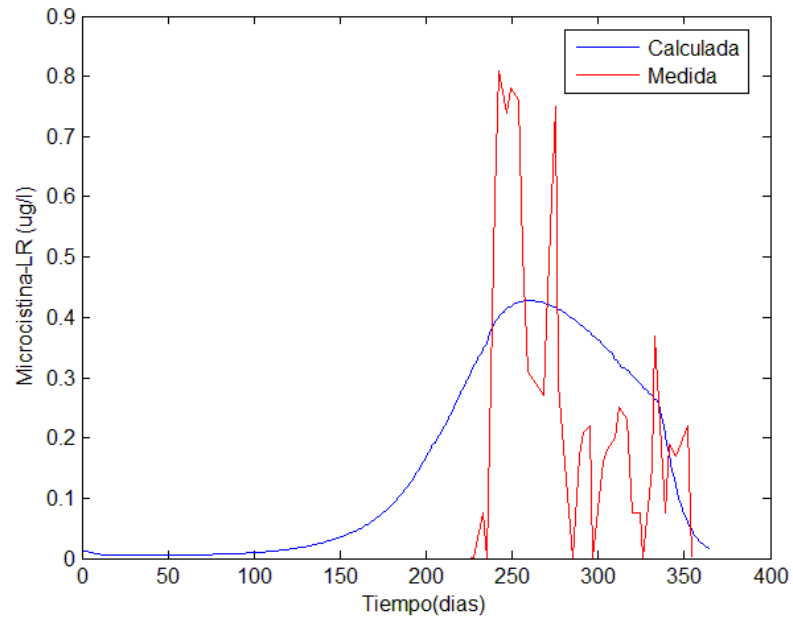


Figura N° 7-13.- Concentraciones de microcistina – LR disuelta en función del tiempo (radiación sin nubosidad). Rojo: valores medidos para esta tesis; azul: valores ajustados mediante el modelo.

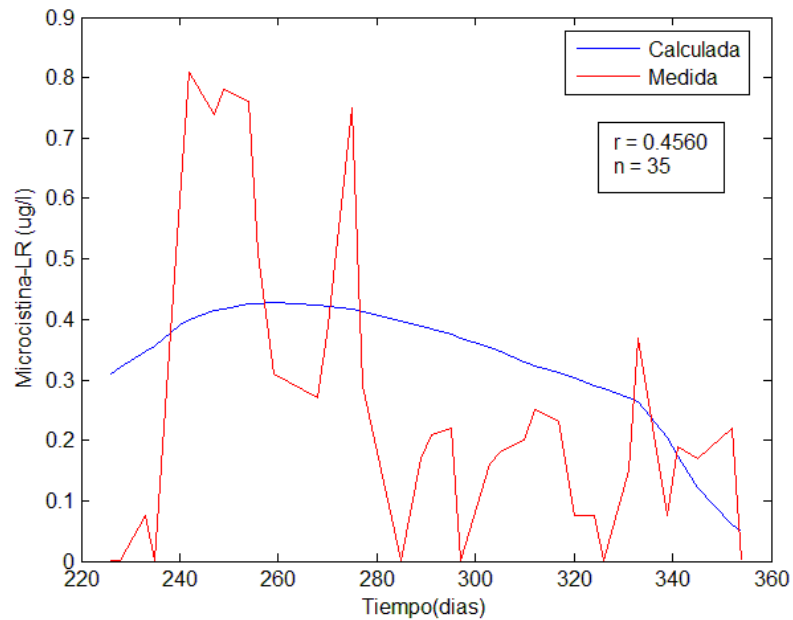


Figura N° 7-14.- Concentraciones de microcistina – LR disuelta en función del tiempo (radiación sin nubosidad). Rojo: valores medidos para esta tesis; azul: valores ajustados mediante el modelo. r = coeficiente de correlación entre datos medidos y ajustados. n = número de datos

El análisis de la distribución de la microcistina – LR en los tres compartimientos, muestra que, teniendo en cuenta las concentraciones molares, el 83% se encuentra en el compartimiento agua, mientras que el 17% restante se distribuye en los sedimentos de fondo. Las concentraciones de microcistina-LR en aire son despreciables. Dada la diferencia de los volúmenes de cada compartimiento, si se tiene en cuenta únicamente el número de moles, el 99,4% de la microcistina-LR se encontrará en el agua mientras que en los sedimentos se halla el 0.6%.

3-3-1- Análisis de sensibilidad



Luego de ajustados todos los parámetros necesarios para obtener la mejor respuesta del modelo, se hace necesario efectuar un análisis de sensibilidad. Mediante el mismo es posible identificar aquellos parámetros cuyas variaciones afectan en mayor medida a la respuesta del modelo. Por estar el mayor porcentaje de microcistina –LR en el compartimiento agua, se utilizan esos resultados.

Para llevar a cabo el análisis de sensibilidad, se modificó el programa correspondiente al submodelo para microcistina, de manera de analizar cada uno de los parámetros en tres valores diferentes: un valor superior en el 10% al valor medio del parámetro, el valor medio del parámetro y un valor inferior en 10% al valor medio. En la Tabla N° 7-5 se presentan los resultados de dichas corridas.

En la Tabla N° 7-5 se muestran (mediante la palabra SI y una flecha) los parámetros que presentaron diferencias entre los resultados de las tres corridas. En algunos casos (indicados mediante una flecha hacia abajo), dichas diferencias son poco apreciables, mientras que en tres de ellos (flecha hacia arriba), las mismas son significativas. En las Figuras N° 7-15 a 7-21 se muestran las salidas correspondientes a las simulaciones con las variaciones de estos parámetros. Para aquellos con diferencias escasas, a fin de apreciar las mismas, se amplió la escala mostrando sólo la región de máxima diferencia.

Parámetro	Resultado
Porosidad de los sedimentos de fondo	NO
Densidad de los sedimentos de fondo	SI ↓
Porcentaje de materia orgánica en los sedimentos	NO
Constante de partición octanol – agua (Kow)	NO
Constante de partición agua – carbono orgánico (Koc)	NO
Temperatura media diaria del aire	SI ↑
Velocidad del viento	NO
Presión atmosférica	NO
Solubilidad de la microcistina – LR en agua	NO
Presión de vapor de la microcistina - LR	NO
Constante de reacción de la microcistina en aire	NO
Constante de reacción de la microcistina en agua	SI ↑
Constante de reacción de la microcistina en sedimentos	SI ↓
Capacidad de fugacidad de la microcistina en aire	NO
Capacidad de fugacidad de la microcistina en agua	SI ↓
Capacidad de fugacidad de la microcistina en sedimentos	NO
Volumen del aire	NO
Volumen del cuerpo de agua	SI ↑
Volumen de los sedimentos de fondo	SI ↓
Flujo advectivo del aire	NO
Flujo advectivo del agua	SI ↓
Coeficiente de difusión de la microcistina – LR en aire	NO

Coeficiente de difusión de la microcistina – LR en agua	NO
Coeficiente de difusión de la microcistina – LR en sedimentos	NO
Espesor de la capa de difusión del aire	NO
Espesor de la capa de difusión del agua	NO
Espesor de la capa de difusión de los sedimentos	NO
Coeficiente de transferencia de la microcistina - LR agua - aire	NO
Coeficiente de transferencia de la microcistina - LR agua - sedimentos	NO

Tabla N° 7-5. Resultados del análisis de sensibilidad. NO: No presentaron diferencias entre las tres corridas. SI: presentaron diferencias entre las tres corridas. Diferencias apreciables: . Diferencias mínimas: 

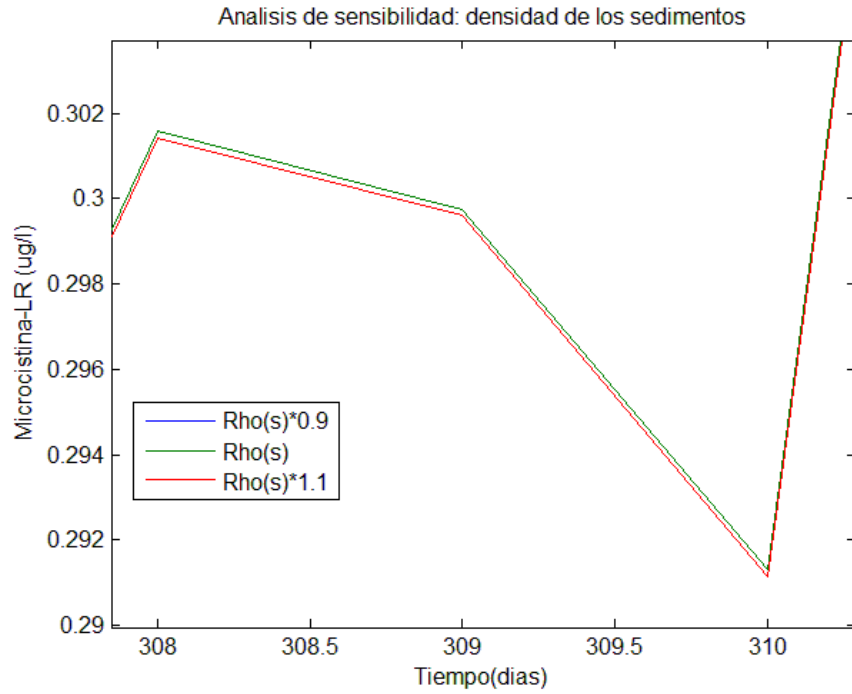


Figura N° 7-15.- Análisis de sensibilidad. Parámetro: densidad de los sedimentos de fondo.

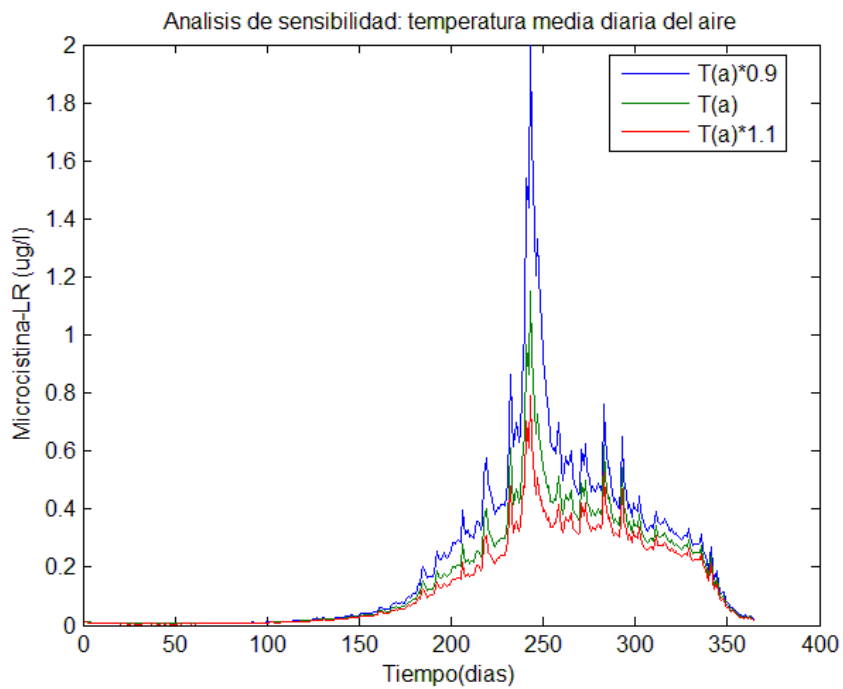


Figura N° 7-16.- Análisis de sensibilidad. Parámetro: temperatura media diaria del aire.

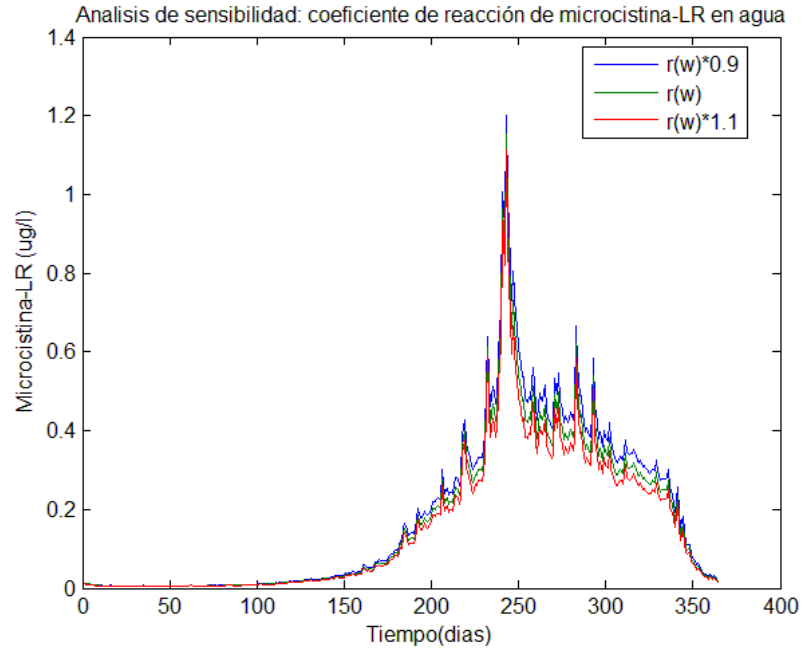


Figura N° 7-17.- Análisis de sensibilidad. Parámetro: coeficiente de reacción de la microcistina – LR en agua

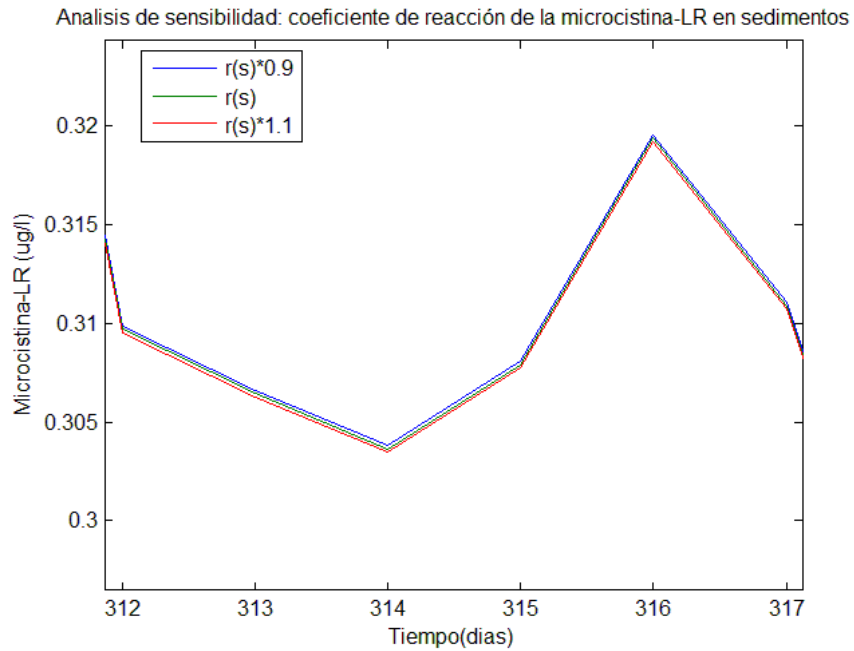


Figura N° 7-18.- Análisis de sensibilidad. Parámetro: coeficiente de reacción de la microcistina – LR en sedimentos de fondo

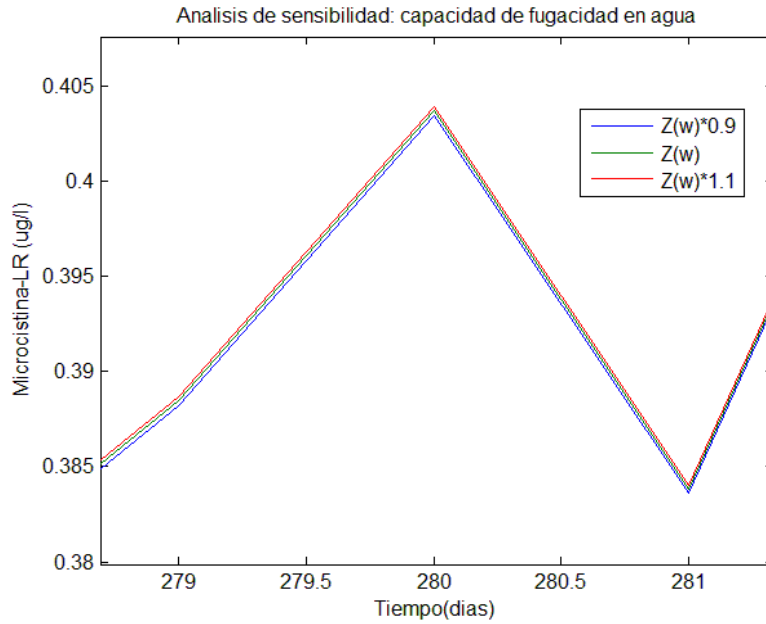


Figura N° 7-19.- Análisis de sensibilidad. Parámetro: capacidad de fugacidad de la microcistina – LR en el agua

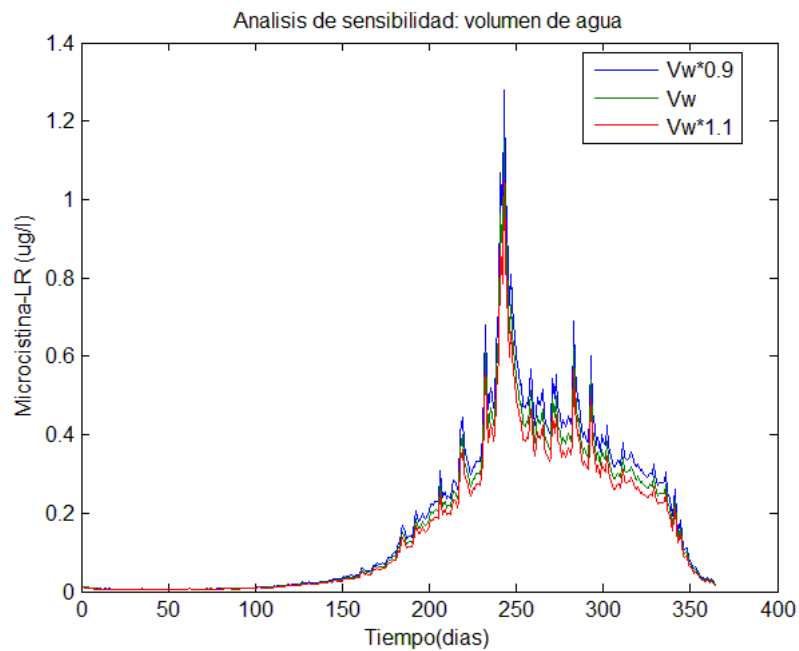


Figura N° 7-20.- Análisis de sensibilidad. Parámetro: volumen del cuerpo de agua

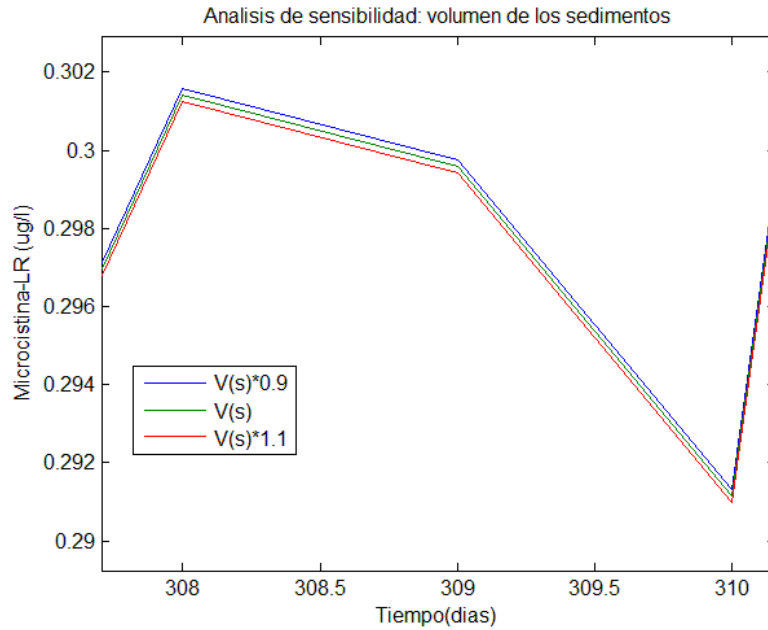


Figura N° 7-21.- Análisis de sensibilidad. Parámetro: volumen de los sedimentos de fondo

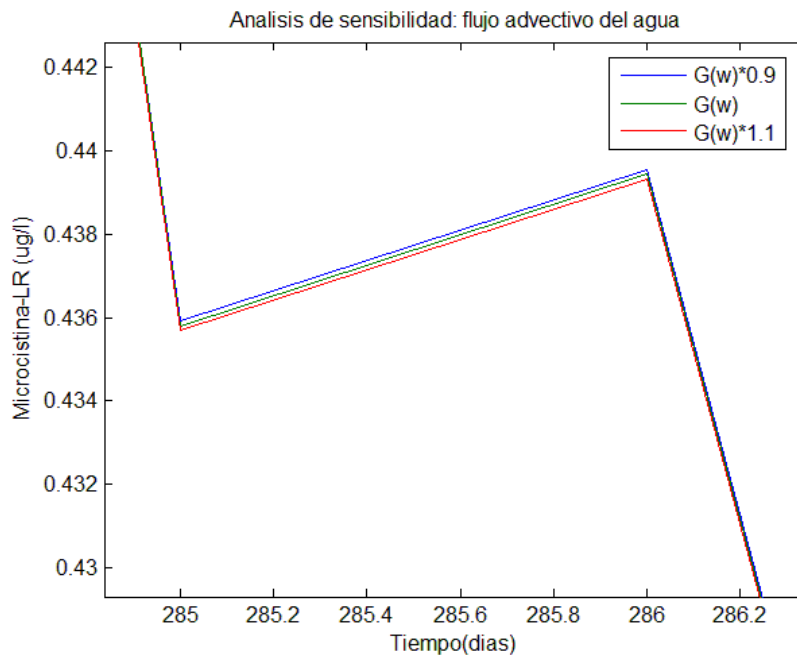


Figura N° 7-22.- Análisis de sensibilidad. Parámetro: flujo advectivo del agua

3-3.2- Análisis de Montecarlo

Los modelos de fugacidad, utilizados para analizar la distribución de xenobióticos “son cada vez más reconocidos como herramientas útiles para facilitar la gestión de compuestos químicos que se liberan en el medio ambiente” (Kilic y Aral, 2008). De todas maneras, como estos modelos son solamente aproximaciones a la realidad, cuando se utilizan como herramientas predictoras se hace necesario indicar claramente las incertidumbres asociadas con ellos.

Para analizar las incertidumbres asociadas a los modelos, generalmente se utiliza el análisis de Montecarlo, debido a que se trata de una herramienta aplicable a diferentes campos y no presenta restricciones por el tipo de modelo (MacLeod et al, 2002). Para ello, los parámetros identificados mediante el análisis de sensibilidad como los que dan lugar a variaciones significativas de los resultados debido a sus propias variaciones, se simulan mediante una función de distribución de probabilidades y con dichos valores se vuelve a correr el modelo a fin de observar el rango y frecuencia de las respuestas.

Los tres parámetros que mostraron mayor sensibilidad en las simulaciones fueron la temperatura media diaria del aire, la constante de reacción de la microcistina – LR en el agua y el volumen del cuerpo de agua. Para la temperatura, si bien para generar datos se utiliza una distribución normal, en muchos casos se hace constar que la misma no ajusta exactamente a los valores medidos, mostrando diferencias ya sea

en la curtosis o en la asimetría (Harmel et al, 2001; Robeson, 2002; Philandras et al, 2004). En nuestra simulación, utilizamos un modelo de distribución normal. Para la constante de reacción se encuentran abundantes citas detallando que sigue una distribución de probabilidades lognormal (MacLeod et al, 2002; Citra, 2004; Kilic y Aral, 2008). Para el volumen del cuerpo de agua, Chebud y Melesse (2010), muestran que visualmente no existen diferencias si se realiza un ajuste normal o uno lognormal, aunque el análisis estadístico revela que el coeficiente de correlación de la primera es levemente superior. Sin embargo, debido a que en la mayoría de las aplicaciones ambientales, se utiliza un ajuste lognormal (Singh et al, 1997), usamos esta distribución de probabilidades para los dos últimos parámetros.

Para la temperatura del aire, se utilizó la siguiente función generadora de datos:

$$\text{Temp_aire} = \text{randn}(\text{Temp_aire_med}) * \text{std}(\text{Temp_aire_med}) / 5 + \text{Temp_aire_med}$$

donde $\text{randn}(x)$ es un generador aleatorio de datos distribuidos normalmente utilizando como semilla el valor de x , Temp_aire_med es la temperatura media diaria del aire medida y std es el desvío estándar de dichos datos. La serie de datos de temperatura del aire utilizados tiene un valor medio de $19.9711\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un desvío estándar igual a $5.5773\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los generados mediante la función anterior, presentan para estos estadísticos los valores $19.9687\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $5.6898\text{ }^{\circ}\text{C}$ (es decir, se generaron valores en un rango muy similar al utilizado en las corridas del modelo).

Para el caso de la constante de reacción de la microcistina – LR en agua, se utilizó la generación aleatoria de datos mediante la ecuación:

$$\text{Cte_reac_agua} = \text{lognrnd}(\log(r(w)), 0,1)$$

donde $\log(r(w))$ y 0,1 son los dos parámetros de la distribución lognormal (el primero, el logaritmo natural de la constante de reacción en agua (valor diario), mientras que el valor de 0,1, permite obtener aleatoriamente datos de manera tal que el 95,3% de los mismos se encuentren entre -0.3435 1/día y 1.7997 1/día (es decir, un rango mucho más amplio que el utilizado en el análisis de sensibilidad).

Para el volumen del cuerpo de agua, la ecuación de generación utilizada fue:

$$\text{Vol_agua} = \text{lognrnd}(12,4090, 0,1)$$

donde 12.4090 es igual al logaritmo natural del volumen del cuerpo de agua. En este caso, el 95,3% de los valores obtenidos se encontraron entre 172600 m³ y 324650 m³ (también en un rango muy superior al tenido en cuenta en el análisis de sensibilidad)

Incorporadas (de a una por vez) estas ecuaciones al submodelo de fugacidad, se hicieron en cada caso 1000 corridas, presentándose los resultados en las Figuras N° 7-23 a 7-25. Como los datos de temperatura del aire y coeficiente de reacción varían diariamente, para cada corrida se tienen 365 datos de cada uno de estos parámetros. En las figuras correspondientes a estos dos parámetros, a fin de que no sean tan

confusas, en lugar de representar los 365000 valores generados, se grafica el valor medio anual. Para el caso del volumen del lago, se tiene un dato único por corrida, que es el mostrado en la respectiva figura.

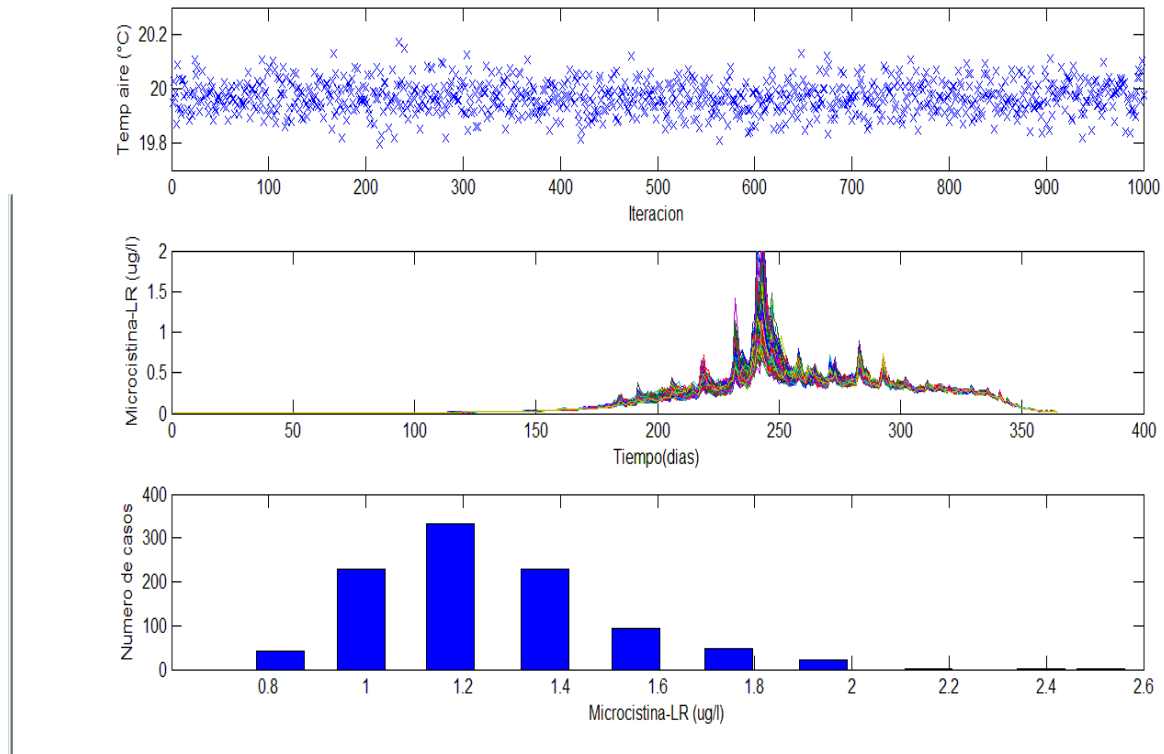


Figura N° 7-23.- Análisis de Montecarlo para el caso de la temperatura del aire. Gráfico superior: valores de la temperatura del aire obtenidos aleatoriamente (cada punto es el promedio anual). Gráfico medio: concentración de microcistina – LR simulada con los valores de temperatura generados aleatoriamente. Gráfico inferior: frecuencias de resultados (contados en el valor máximo de las concentraciones de microcistina – LR para cada corrida).

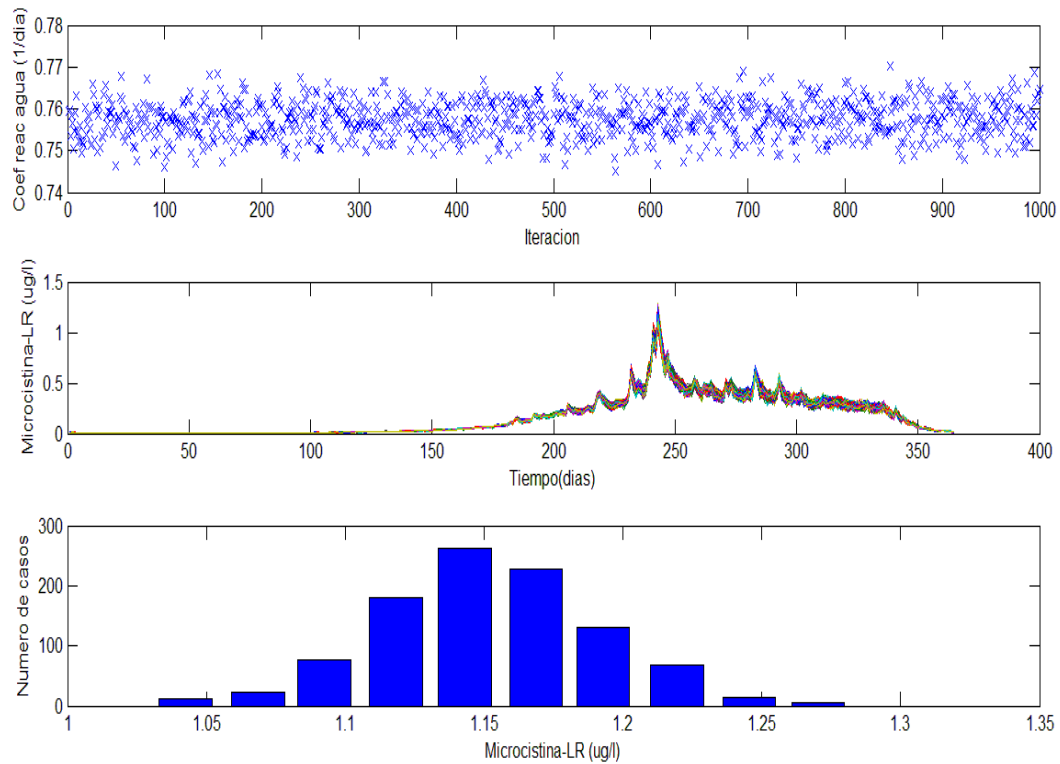


Figura N° 7-24.- Análisis de Montecarlo para el caso de la constante de reacción de la microcistina – LR en agua. Gráfico superior: valores de la constante obtenidos aleatoriamente (promedios anuales) . Gráfico medio: concentración de microcistina – LR simulada con los valores generados aleatoriamente. Gráfico inferior: frecuencias de resultados (contados en el valor máximo de las concentraciones de microcistina – LR para cada corrida).

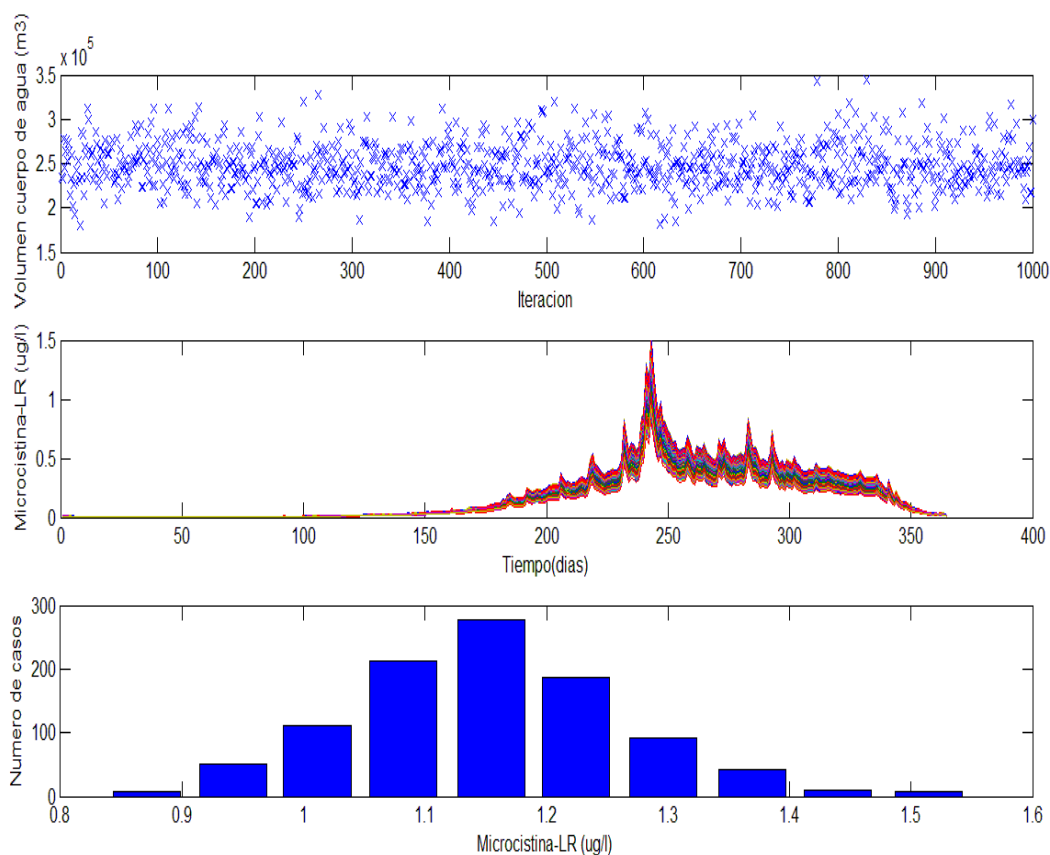


Figura N° 7-25.- Análisis de Montecarlo para el caso del volumen del cuerpo de agua. Gráfico superior: valores del volumen obtenidos aleatoriamente. Gráfico medio: concentración de microcistina – LR simulada con los valores anteriores. Gráfico inferior: frecuencias de resultados (contados en el valor máximo de las concentraciones de microcistina – LR para cada corrida).

Como puede observarse de las figuras anteriores, el parámetro cuyas variaciones reflejan una mayor dispersión de los resultados es la temperatura del aire. Esto se debe a que el mismo se utiliza en la modelación ya sea directamente como tal, o indirectamente para calcular otros parámetros (capacidades de fugacidades, coeficientes de reacción) que también mostraron diferencias en el análisis de sensibilidad.

8 - CONCLUSIONES

Página N°

1.- Conclusiones finales

8-2

1.- Conclusiones finales

* La utilización del modelo de redes neuronales back – propagation desarrollado en esta Tesis mostró ser una mejor herramienta (tanto descriptiva como de prognosis), que la tradicional correlación múltiple, utilizando en ambos casos los mismos parámetros.

* Para el caso de ser utilizada con fines predictivos, se hizo evidente que el modelo de redes neuronales no contó con una suficiente cantidad de datos para la etapa de aprendizaje, lo que redundó en que los resultados a posteriori no fueran estadísticamente significativos.

* El modelo de fugacidad desarrollado en esta Tesis es muy simple en su concepción, dado que tiene como variables principales a la radiación solar y la temperatura del aire, a diferencia del modelo de redes neuronales back – propagation construido a partir de nueve parámetros.

* El submodelo de radiación, primera parte del modelo de fugacidad, mostró una alta correlación con datos de campo medidos por otros autores.

* Los resultados del submodelo de cianofíceas mostraron con los valores medidos, una correlación altamente significativa tanto para la etapa de calibración del modelo como para la etapa de explotación.

* El submodelo de microcistina-LR sólo pudo ser calibrado (por no contar con un conjunto de datos previos). Los resultados del mismo presentaron una correlación altamente significativa con los datos medidos.

* Si bien el modelo de microcistina – LR es el tercero de una cadena de submodelos, lo que hace que acumule errores anteriores y los propios, mostró ser una muy buena herramienta para ser utilizada con fines de prognosis a fin de diagnosticar la posible incidencia del xenobiótico en un cuerpo de agua.

9.- BIBLIOGRAFIA

Agil, M; Kita, I.; Yano, A. y Nishiyama, S. 2007. A comparative study of artificial neural networks and neuro-fuzzy in continuous modeling of the daily and hourly behaviour of runoff. *Journal of hidrology*, 337: 22 – 34.

Aguilera, P.A., Garrido French, A. , Torres, J.A., Castro, H., Martinez Vidal, J.L. y Canton, M. 2001. Application of the Kohonen neural networks in coastal water management: methodological development for the assessment and prediction of water quality. *Wat. Res.*, 15 (17): 4053 – 4062.

Alcázar, J.; Palau, A. y Vega García, C. 2008. A neural net model for environmental flow estimation at the Ebro River Basin, Spain. *Journal of Hydrology*, 349: 44 – 55

Allen, M.M. (1984): Cyanobacterial cell inclusions. *Ann. Rev. Microbiol.*, 38, 1- 25.

Almeida, J.S. 2002. Predictive non-linear modelling of complex data by artificial neural networks. *Current Opinion in Biotechnology*, 13: 72 – 76.

Anderson, D.M. y Lindquist, N.L., 1985. Time course measurements of phosphorus depletion and cyst formation in the dinoflagellate *Gonyaulax tamarensis* Lebour. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 86, 1-13.

Anderson, J. 2007. Redes neuronales. Alfaomega. México. 616 páginas

Armengol, J. y Dolz, J. 2004. La gestión a corto plazo del agua de los embalses. Ponencias del II Congreso Internacional de Ingeniería Civil, Territorio y

Medio Ambiente 875 Santiago de Compostela 20-24 de Setiembre de 2004, pag: 875 – 889.

APHA, AWWA, WEF. 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th ed. Washington, DC: APHA

Azevedo, S.M.F.O.; Carmichael, W.W.; Jochimsen, E.M.; Rinehart, K.L.; Lau, S. Shau, G.R. y Eaglesham, G.K. 2002. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru – Brazil. *Toxicology*, (181 – 182) : 441 – 446.

Bach, H. K., Orhon, D., Jensen, O.K. y Hansen, I. S. 1994. Environmental model studies for the Istanbul master planning. Part II: Water quality and eutrophication. Proc. Intentional Specialized Conference on Marine Disposal Systems (Istanbul, Turkey), pp. 177-186

Bas, D.; Dudak, F.C. y Boyaci, I.H. 2007. Modeling and optimization III: Reaction rate estimation using artificial neural network (ANN) without a kinetic model. *Journal of Food Engineering*, 79: 622 – 628.

Bas, D.; Dudak, F.C. y Boyaci, I.H. 2007. Modeling and optimization IV: Investigation of reaction kinetics and kinetic constants using a program in wich artificial neural network (ANN) was integrated. *Journal of Food Engineering*, 79: 1152 – 1158

Bell, S.G. y Codd, G.A. 1994. Cyanobacterial toxins and human health. *Rev Med Microbiol* 5, pp. 256–264.

Belov, A. P. 1998. A model of phycotoxin release by cyanobacterial cells. *Ecol. Model.*, 110 (2):105-117.

Bermejo Roman R; Varez-Pez J. M; Cien Fernandez F. G. y Molina Grima E. 2002. Recovery of pure B-phycoerythrin from the microalga *Porphyridium cruentum*. *Journal of Biotechnology*, 93: 73-85.

Bothe, H.; Schmitz, O.; Yates, M.G. y Newton, M.E. 2010. Nitrogen fixation and hydrogen metabolism in Cyanobacteria. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 74 (4): 529 – 551.

Boudreau, B. P. and Canfield, D. E. 1993. A Comparison of Closed-System and Open-System Models for Porewater pH and Calcite-Saturation State. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57(2): 317–334.

Bourne D.G., Jones G.J., Blakeley R.L., Jones A., Negri, A.P. y Riddles, P. 1996. Enzymatic pathway for the bacterial degradation of the cyanobacterial cyclic peptide toxin microcystin- LR. *Appl. Environ. Microbiol.*, 62: 4086–4094.

Boumnich, L., Derraz, M., Naji, B., Dauta, A., 2001. Influence of light-temperature and nutrient conditions on the growth and intracellular storage (nitrogen and phosphorus) of *Microcystis aeruginosa* Kutzing isolated from the El Kansera (Morocco) eutrophic impoundment. *Annales de Limnologie-International Journal of Limnology*, 37 (3): 191–198.

Bowden, G.J.; Dandy, G.C. y Maier, H.R. 2005. Input determinations for neural network models in water resources applications. Part I – background and methodology. *Journal of Hydrology*, 301: 75 – 92

Bowie. G.L., Mills, W.B., Porcella, D.B., Campbell, C.L., Pagenkopf, J.R. Rupp, G.L., Johnson, K.M., Chan, P.W.H., Gherini, S.A. y Chamberlin, C.E. 1985.

Rates, Constant and Kinetics Formulation in Surface Water Quality Modeling, 2nd Edition. US EPA, Georgia.

Boznar, M.Z. y Mlakar, P. 2004. Use of neural network in the field of air pollution modelling. *Earth and Environmental Science*, 5: 375 – 383.

Brylinsky, M. y Mann, K.H. 1973. An analysis of factors governing productivity in lakes and reservoirs. *Limnol. Oceanogr.*, 18: 1-14.

Canale, R.P. y Seo, D.I. 1996. Performance, reliability and uncertainty of total phosphorus models for lakes- II. Stochastic analysis. *Wat. Res.*, 30: 95 – 102.

Carmichael, W.W. 1992 a. Cyanobacteria secondary metabolites — the cyanotoxins. *J Appl Bacteriol* , 72: 445–459.

Carmichael, W.W. 1992 b. Aquatic phycotoxins—an overview of current research directions. In: O. M. Skulberg and R. Skulberg, (eds.) *Toxin Producing Algae—Research and Advances*. Norwegian Institute for Water Research. Oslo, Norway. pp. 1-40.

Carmichael, W.W. 1992. A Status Report on Planktonic Cyanobacteria (Blue-Green Algae) and their Toxins. Office of Research and Development, EPA: Washington, D.C. Report # EPA/600/R-92/079. 141 pp.

Carlson, R. 1962. *Silent spring*. Penguin Books, England. 323 pág.

Chan, W.S.; Recknagel, F.; Cao, H. y Park, H.D. 2007. Elucidation and short-term forecasting of microcystin concentrations in Lake Suwa (Japan) by means of artificial neural networks and evolutionary algorithms. *Water Research*, 41: 2247 – 2255.

Chapra 1977. Total phosphorus model for the Great Lakes. *J. Environ. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 103: 147-161.

Chapra, S.C. y Canale, R.P. 1991. Long-term phenological modelo f phosphorus and oxygen for stratified lakes. *Water Res.*, 25: 707 – 715.

Chaves, P. y Kojiri, T. 2007. Deriving reservoir operational strategies considering water quantity and quality objectives by stochastic fuzzy neural networks. *Advances in Water Resources*, 30: 1329 – 1341

Chebud, Y. y Melesse, A. 2010. Stage level, volume, and time-frequency information content of Lake Tana using stochastic and wavelet analysis methods. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.*, 7: 5525–5546

Chen, J., Del Genio, A.D.; Carlson, B.E. y Bosilovich, M.G. 2008. The spatiotemporal structure of twentieth-century climate variations in observations and reanalyses. Part I: Long-term trend. *J. Climate*, 21: 2611-2633.

Chen, S.H.; Jakeman, A.J. y Norton, J.P. 2008. Artificial intelligence techniques: An introduction to their use for modelling environmental systems. *Math. Comput. Simul.* (Article in Press). Disponible en: <http://www.sciencedirect.com>

Chen, X.; Yang, X.; Yang, L.; Xiao, B.; Wu, X.; Wang, J. y Wan, H. 2010. An effective pathway for the removal of microcystin LR via anoxic biodegradation in lake sediments. *Water Research*, 44: 1884 – 1892.

Chisholm, S. W. y Costello, J.C. 1980. Influence of environmental factors and population composition on the timing of cell division in *Thalassiosira fluviatilis* (Bacillariophyceae) grown in light/dark cycles. *J. Phycol.*, 16: 375-383.

Chisholm, S. W. 1981. Temporal patterns of cell division in unicellular algae. In T. Platt, (ed.), *Physiological Bases of Phytoplankton Ecology*. *Canadian Bull. of Fish. and Aq. Sci.*, 210: 150-181.

Choi, D.J. y Park, H.Y. 2001. A Hybrid artificial neural network as a software sensor for optimal control of a wastewater treatment process. *Wat. Res.*, 35 (16): 3959 – 3967

Citra, M. J. 2004. Incorporating Monte Carlo analysis into multimedia environmental fate models. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (7) : 1629–1633.

Clair, T.A. y Ehrmann, J.M. 1996. Variations in discharge and dissolved organic carbon and nitrogen export from terrestrial basins with changes in climate: A neural network approach. *Limnol. Oceanogr.*, 41 (5) : 921-927

Cloot, A. y Roos, J.C. 1996. Modelling of a relationship between phosphorus, pH, calcium and chlorophyll-a concentration. *Water SA* . 22(1): 49 – 56

Codd G.A. 1995. Geographic, spatial and temporal occurrence of Cyanobacterial toxins. Conferencia del 1st International Congress on toxic cyanibacteria, 20 al 24 de agosto de 1995, Ronne, Dinamarca.

Codd, G.A. 2000 . Cyanobacterial toxins, the perception of water quality, and the prioritisation of eutrophication control. *Ecological Engineering*, 16: 51 – 60.

Codd, G.A., Ward, C.J.y Bell, S.G.. 1997. Cyanobacterial toxins: occurrence, modes of action, health effects and exposure routes. In: Seiler, J.P., Vilanova, E. (Eds.), *Archives of Toxicology*, Supplement 19. Springer, Berlin, pp. 399–410

Codd, G.A.; Lindsay, J.; Young, F.M.; Morrison, L.F. y Metcalf, J.S. Harmful Cyanobacteria. 2005. From mass mortalities to management measures. 1:23. En:

Huisman, J.; Matthijs, H.C.P. y Visser, P.M. (Eds). Harmful Cyanobacteria. Springer. The Netherlands. 251pág.

Cohen, Y. y Ryan, P.A. 1985. Multimedia Modelling for Environmental Transport: Trichloroethylene Test Case. *Environ. Sci. Technol*, 19: 412 – 417

Cohen, Y. y E. J. Cooter. 2002 a. Multimedia Environmental Distribution of Toxics (Mend-Tox). I: Hybrid Compartmental-Spatial Modeling Framework. *Practice Periodicals of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, 6, 70-86.

Cohen, Y. y E. J. Cooter, 2002 b. Multimedia Environmental Distribution of Toxics (Mend-Tox). II: HSoftware Implementation and Case Studies. *Practice Periodicals of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management*, 6, 87-101.

Comrie, A.C. 1997. Comparing Neural Networks and Regression Models for Ozone Forecasting. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47: 653-663.

Cortés-Altamirano, R.; Páez-Osuna, F.; Guerrero-Galván, S.R. y Esparza-Leal, H. 1995. Variación diurna del fitoplancton y los factores abióticos, en un estanque camaronícola salobre en el sur de Sinaloa, México. *Hidrobiológica*, 5 (1-2): 45 – 55.

Cousins, T.; Bealing, D.J.; James, H.A. y Sutton, A. 1996. Biodegradation of microcystin – LR by indigenous mixed bacterial populations. *Water Res.*, 30: 481 – 485.

da Silva, V.M.A. 2006. Bioacumulacao de microcistina originaria de *Microcystis aeruginosa* en girinos de *Rana catesbeina*. Tesis de Masteres Biología Animal. Universidade de Brasilia. 148 pp.

Dadone, J.R. y Tell, G. 1995. Efecto de la luz y la presión sobre las cianobacterias con vacuolas de gas. En: Ecosistemas de aguas continentales. Metodologías para su estudio (Lopretto, E.C. y Tell, G.; Editores). Tomo I: 105 – 111. Edición Sur. Buenos Aires.

Dawson, R.M. 1998. The toxicology of microcistins. *Toxicon*, 36: 953 – 962.

Deacon, C y Walsby, A.E. 1990. Gas vesicle formation in the dark, and in light of different irradiances, by the cyanobacterium *Microcystis* sp. *British Phycological Journal*, 25 (2): 133-139.

Deblois, C. P., y Juneau, P. 2010. Relationship between photosynthetic processes and microcystin in *Microcystis aeruginosa* grown under different photon irradiances. *Harmful Algae*, vol. 9, no I, p. 18-24.

Dedecker, A.P.; Goenthals, P.L.M.; Gabriels, W. y De Pauw, N. 2004. Optimization of artificial neural networks (ANN) model design for prediction of macroinvertebrates in the Zwalm river basin (Flanders, Belgium). *Ecological Modelling*, 174: 161 – 173.

del Brío, B.M. y Sanz Molina, A. 2001. Redes neuronales y sistemas difusos. Alfaomega. Bogotá. 399 páginas.

Delgado Martín, J; Juncosa Rivera, R; González Philippon, R. y Fernández García, A. 2011. Fenómenos transitorios asociados a la formación del lago minero de Meirama (La Coruña, España). *Boletín Geológico y Minero*, 122 (2): 247-258

DeSilets, L., B. Golden, Q. Wang y R. Kumar. 1992. Predicting Salinity in the Chesapeake Bay Using Backpropagation. *Computers and Operations Research*, 19 (3-4): 277-285.

Dillon, P.J. y Rigler, F.H. 1975. A simple method for predicting the capacity of a lake for development based on lake trophic status. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 31(9): 1519-1531

Dupuis, A.P. y Hann, B.J. 2009. Warm spring and summer waters temperatures in small eutrophic lakes of the Canadian prairies : potential implications for phytoplankton and zooplankton. *Journal of Plankton Research*, 31(5): 489 – 502.

Easthope, M.P. y Howard, A. 1999. Simulating cyanobacterial growth in a lowland reservoir. *The Science of the Total Environment*, 241 (1): 17-25.

Edinger, J.E., Duttweiler, D.W. Geyer, J.C. 1968. The response of water temperatures to meteorological conditions. *Water Resour Res.*, 4, (5.): 1137 - 1143

Eschenroeder, A.1983. The role of multimedia models in chemical risk assessment. En: Fate of chemical in the environment. Compartmental and Multimedia Models for Predictions..Swam, R.L. y Eschenroeder, A. Editores. ACS Symposium Series 225., Washington. 320 pág

Falconer, I.R. 1994. Health problems from exposure to Cyanobacteria and proposed safety guidelines for drinking and recreational water, 3-10. En: GA Codd, TM Jefferies, CW Keevil, E Potter, (eds.), Detection Methods for Cyanobacterial Toxins. The Royal Society of Chemistry. 191pp.

Falconer, I.R., M. Dornbusch, G. Moran y S.K. Yeung. 1992. Effect of the cyanobacterial (blue-green algae) toxins from *Microcystis aeruginosa* on isolated enterocytes from the chicken small intestine. *Toxicon*, 30 (7): 790-793.

Figueiredo, D.R., Azeiteiro, U. M., Esteves, S. M., Gonzalves, F. J.M. y Pereira, M. J. 2004. Microcystin-producing “bloom”s- a serious global public health. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59:151 – 160

Fistarol, G.O.; Legrand, C.; Rengefors, K. y Granéli, E. 2004. Temporary cyst formation in phytoplankton: a response to allelopathic competitors?. *Environmental Microbiology*, 6: 791 – 798.

Flores, E. y Herrero, A. 1994. Assimilatory nitrogen metabolism and its regulation. Pp: 487 – 517. En: *The Molecular Biology of Cyanobacteria* (Bryant, D.A., ed.). Kluwer Scientific Publications, Dordrecht, The Netherlands. 881 pág

Ford, D.E. 1990. Reservoir transport processes. Pag: 15 – 41. En: Thorton, K.E., Kimmel, B.L. y Payne, F.E. (Ed). *Reservoir Limnology: Ecological Perspectives*. Wiley Intersciences, New York. 245 pág.

Ford, D.E. y Johnson, L.S. 1986. An assessment or reservoir mixing processes. Technical report E-86-7. U.S. Army Corps of Engineers, Washington. 147 pág + 2 Ap.

Frisk, T.; Niemi, J.S. y Kinnunen, K.A.I.1980. Comparison of statistical phosphorus – retention models. *Ecological Modelling*, 12: 11 – 27.

Fuenmayor, G.; Jonte, L.; Rosales-Loaiza, N. y Morales, E. 2009. Efecto de la salinidad y concentración de nutrientes sobre el crecimiento y composición bioquímica de la cianobacteria autóctona *Oscillatoria sp.* MOF-06. *Ciencia*, 17 (1): 50 – 57.

Ganf, G.G.1974. Rates of oxygen uptake by the planktonic community of a shallow ecuatorial lake (Lake George, Uganda). *Oecología*, 15: 17 – 32.

Gao, K.; Yu, H. y Brown, M.T. 2007. Solar PAR and UV radiation affects the physiology and morphology of the cyanobacterium *Anabaena* sp. PCC 7120. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 89 : 117 – 124.

Garg, A.; Sastry, P.S.; Pandey, M.; Dixit, U.S. y Gupta, S.K. 2007. Numerical simulation and artificial neural network modeling of natural circulation boiling water reactor. *Nuclear Engineering and Design*, 237: 230 – 239.

Gevrey, M., Dimopoulos, I. y Lek, S. 2003. Review and comparison of methods to study the contribution of variables in artificial neural network models. *Ecol. Model.*, 160: 249–264.

Glover, H.E.; Keller, M.D. y Spinrad, R. W. 1987. The effects of light quality and intensity on photosynthesis and growth of marine eukaryotic and prokaryotic phytoplankton clones. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 105 (2-3): 137 – 159.

Gnanapragasam, E.K.; Yu, C.; Whelan, G.; Mills, W.B.; McDonald, J.P.; Lew, C.S.; Hung, C. y Hoffmeyer, D. 2000. Comparison of multimedia model prediction for a contaminant plume migration scenario, *J. Contam. Hydrol.* **46**: 17–38.

Gnauch, A.H. y Straskaba, M. 1985. Freshwater ecosystems modelling and simulation. Elsevier. 309 pág.

Gobas, F.A.P.C.; Pasternak, J.P.; Lien, K. y Duncan, R.K. 1998. Development and field validation of a multimedia exposure assessment model for waste load allocation in aquatic ecosystems: application to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran in the Fraser River watershed. *Environ Sci Technol* **32**: 2442–2449.

Goss, K.U. y Schwarzenbach, R.P. 1999. Empirical prediction of heats of vaporization and heats of adsorption of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3390 – 3393.

Graham, J.L.; Jones, J.R.; Jones, S.B.; Downing, J.A. y Clevenger, T.E. 2004. Environmental factors influencing microcystin distribution and concentration in the Midwestern United States. *Water Research*, 38 (20) : 4395 – 4404.

Greenberg, A.E.; Clescent, L.S. y Laton, A.D. 1992. Standard Methods: For the Examination of Water and Wastewater. 18th Ed. Amer. Public Health Assn. 1100 pag.

Greque de Morais, M. y Costa, J.A.V. 2007. Biofixation of carbon dioxide by *Spirulina* sp. and *Scenedesmus obliquus* cultivated in a three-stage serial tubular photobioreactor, *J. Biotechnol.* 129: 439–445

Gupta, M.M. y Rao, D.H. 1994. On the principles of fuzzy neural networks. *Fuzzy Sets and Systems*, 61(1): 1 – 18.

Guven, B. y Howard A . 2007. Identifying the critical parameters of a cyanobacterial growth and movement model by using generalised sensitivity analysis. *Ecological Modelling*, 207:11-21.

Guyon, I.; Albrecht, P.; Le Cun, Y.; Denker, J. and Hubbard, W. 1991. *Pattern Recognition*, 24(2):105--119.

Hamed, M.M.; Khalafallah, M.G. y Hassanien, E.A. 2004. Prediction of wastewater treatment plant performance using artificial neural networks. *Environmental Modelling & Software*. 19: 919 – 928

Harada, K.I.; Tsuji, K.; Watanabe, M.F. y Kondo, F.1996. Stability of microcystins from cyanobacteria – III. Effect of pH and temperature. *Phycologia*, 35 : 83 – 88.

Harleman, D.R.F. 1982. Hydrothermal analysis of lakes and reservoirs. *J.Hid. Div ASCE*, 108 (HY3): 302 – 325.

Harmel, R.D.; Richardson, R.D.; Hanson, C.L. y Johson, G.L. 2001. Simulating maximum and minimum daily temperature with the normal distribution. *American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual Meeting. Paper number 012240*.

Havens, K.E., Philips, E.J., Cichra, M.F. y Li B.L. 1998. Light availability as a posible regulador of cianobacteria species composition in a shallow subtropical lake. *Freshwater Biology*, 39: 547 – 556.

Havens, K.E., R.T. James, T.L. East and V.H. Smith. 2003. N:P ratios, light limitation, and cyanobacterial dominance in a subtropical lake impacted by non-point source nutrient pollution. *Environmental Pollution* 122(3):379-390.

He, R.Y.; McGillicuddy, D.J.; Keafer, B.A. y Anderson, D.M. 2008. Historic 2005 toxic bloom of *Alexandrium fundyense* in the western Gulf of Maine: 2: coupled bioophysical numerical modelling. *Journal of Geophysical Research – Oceans*, 113.

Hellstrom, T. 1996. An empirical study of nitrogen dynamics in lakes. *Water Environment Research*. 68(1): 55-65.

Henderson Sellers, B. 1984. Engineering Limnology. Pitman, London. 360 pág.

Hense, I. and H. Burchard, Modelling cyanobacteria in shallow coastal seas, *Ecological Modelling* **221** (2010), pp. 238–244.

Hense, I. y Beckmann, A. 2006. Towards a model of cyanobacteria life cycle—effects of growing and resting stages on bloom formation of N₂-fixing species. *Ecological modelling* 195 : 205–218

Hense, I. 2010. Approaches to model the life cycle of harmful algae, *Journal of Marine Systems*. 83: 108 – 114.

Hense, I. y Beckman, A. 2010. The representation of cyanobacteria life cycle processes in aquatic ecosystem models. *Ecological Modelling*, 24: 2330-2338.

Hense, I y Burchard, H. 2010. Modelling cyanobacteria in shallow coastal seas. *Ecological Modelling*, 221: 238 – 244.

Hesse, K., Dittmann, E., Brner, T. 2001 Consequences of impaired microcystin production for light-dependent growth and pigmentation of *Microcystis aeruginosa* PCC 7806. *FEMS Microbiology Ecology* 37 (1):39 – 43

Higgins J.M. y Kim B.R. 1981. Phosphorus retention models for Tennessee Valley Authority reservoirs. *Water Resources Research*, **17**, 571–576.

Hong, S.H.; Lee, M.W., Lee, D.S. y Park, J.M. 2007. Monitoring of sequencing batch reactor for nitrogen and phosphorus removal using neural networks. *Biochemical Engineering Journal*, 35: 365 – 370.

Honkanen R.E., Zwiller J., Moore R.E., Daily S.L., Kahatra B.S., Dukelow M., Boynton A.L. 1990.Characterization of Microcystin LR, a potent inhibitor of type 1 and type 2A protein phosphatases. *Journal of Biological Chemistry* 265:19401 – 19404

Hopfield, J.J. 1982. Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 79: 2554 – 2558

Horne, A.J. y Commins, M.L. 1987. Macronutrient control son nitrogen fixation in planktonic cyanobacterial populations. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 21: 423 – 433.

Houmar, J. 1994. Gene transcription in filamentous cyanobacteria. *Microbiology* 140: 433-441

Howard, A. 1993. Modelling the movement and growth of freshwater cyanobacterial blooms. PhD Thesis. University of Leeds

Howard, A. 1994. Problem cyanobacterial blooms: explanation and simulation modelling. *Transactions of the Institute of British Geographers*, 19 (2) : 213 – 224.

Howard, A., Kirkby, M.J.; Kneale, M.B. y McDonald, M.T. 1995. Modelling the growth of cyanobacteria (GrowSCUM). *Hydrological Processes*, 9 (7) : 809 – 820.

Howard, A. y Easthope, M.P. 2002. Application of a model to predict cyanobacterial growth patterns in response to climatic change at Farmoor Reservoir, Oxfordshire, UK. 282-283: 459-469

Huang, W. y Foo, S. 2002. Neural network modelling of salinity variation in Apalachicola River. *Water Research* 36: 256 – 362

Humble, A. V., Gadd, G. M., Codd, G. A. 1997. Binding of copper and zinc to three cyanobacterial microcystins quantified by differential pulse polarography. *Water Research*. 31(7):1679-1686

Hunter, P.R., 1994. An epidemiological critique of reports of human illness associated with cyanobacteria. In: Codd, A., Jefferies, T.M., Keevil, C.W. and Potter, E., Editors, 1994. *Detection Methods for Cyanobacterial Toxins*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 11–18.

Idso, S.B. 1973 . On the concept of lake stability, *Limnol. Oceanogr*, 18 (4): 681 – 683.

Ibeling, B.W.; Mur, L.R. y Walsby, A.E. 1991. Diurnal changes in buoyancy and vertical distribution in populations of *Microcystis* in two shallow lakes. *J. Plankton Res.*, 13: 419 : 436.

Iliadis, L.S. y Maris, F. 2007. An artificial neural network model for mountainous water-resources management. The case of Cyprus mountainous watersheds. *Environmental Modelling & Software*, 22: 1066 – 1072

Imberger, J. 1994. Transport processes in lakes: A review pp. 99 - 193. En: R. Margalef [Ed.]. *Limnology now: A paradigm of planetary problems*. Elsevier.

Imberger, J. 1998. Flux path in a stratified lake, pp. 1-17. En J. Imberger [Ed.], *Physical processes in lakes and oceans*. Coastal and Estuarine Studies, AGU.

Imboden, D.M. 1974. Phosphorus model of lake eutrophication. *Limnol. Oceanogr.* 19 : 297-304.

Imboden, D.M. 1980. The impact of pumped storage power operation on the vertical temperature structure in a deep lake: A mathematical model. En: Clugston, J.P. (Ed.): *Proc. 5th Pumped Storage Workshop*, Clemson, S.C. p p. 125–146.

Imboden, D. M. y Wüest, A. 1995. Mixing Mechanisms in Lakes. In Lerman, A., Imboden, D. M. y Gat, J. R. (Eds.), *Physics and Chemistry of Lakes*. Heidelberg: Springer Verlag. pp: 83 – 138.

Jahnichen, S.; Petzold, T. y Benndorf, J. 2001. Evidence for control of microcystin dynamics in Bautzen reservoir (Germany) by cyanobacterial population growth rates and dissolved inorganic carbon. *Archiv fur Hydrobiologie*, 150: 177 – 196.

Jahnichen, S.; Ihle, T. y Petzoldt, T. 2008. Variability of microcystin cell quota: a small model explains dynamics and equilibria. *Limnologica*, 38: 339 – 349.

Jeong K.-S., Joo G.-J., Kim H.-W., Ha K. & Recknagel F. 2001. Prediction and elucidation of phytoplankton dynamics in the Nakdong River (Korea) by means of a recurrent artificial neural network. *Ecol. Modelling*, 146: 115–29.

Jochimsen, E.M., Carmichael, W.W., An, S., Cardo, D.M., Cookson, S.T., Holmes, C.E.M., Antunes, M.B. de C., de Melo Filho, D.A., Lyra, T.M., Baretto, V.S.T., Azevedo, S.M.F.O. and Jarvis, W.R. 1998. Liver failure and death after exposure to microcystins at a hemodialysis center in Brazil. *N. Engl. J. Med.*, 338 (13): 873-888.

Jones, J.R. y Backmann, R.W. 1976. Prediction of phosphorus and chlorophyll levels in lakes. *J. Water Pollution Control Fed.*, 48 (8) : 2176 – 2182.

Jones, G. J. and P. T. Orr. 1994. Release and degradation of microcystin following algicide treatment of a *Microcystis aeruginosa* bloom in a recreational lake, as determined by HPLC and protein phosphatase inhibition assay. *Water Res.*, 28, 871–876.

Jorgensen, S.E.; Jorgensen, L.A.; Kamp-Nielsen, L. y Mejer, H.F. 1981. Parameter estimation in eutrophication modelling. *Ecological Modelling*, 13 (1-2): 111 – 129.

Jorgensen, S.E. 1986. Structural dynamic model. *Ecological Modelling*, 31 (1-4): 1 – 9.

Jorgensen, S.E.; Kamp-Nielsen, L. y Jorgensen, L.A. 1986. Examination of the generality of eutrophication models. *Ecological Modeling*, 32 (4): 251 – 266.

Kaebnick, M., Neilan, B. A. 2001. Ecological and molecular investigations of cyanotoxin production. *FEMS Microbiology Ecology*. 35:1-9

Kalff, J. (2002). *Limnology*. Prentice Hall, Upper Saddle, NJ. 592 pág.

Kana, T.M. and Gilbert, P.M. .1987. Effect of irradiances up to 2000 $\mu\text{E m}^{-2} \text{s}^{-1}$ on marine *Synechococcus* WH7803. I. Growth, pigmentation, and cell composition. *Deep Sea Res.* 34: 479–495

Karul, C.; Soyupak, S.; Cilesiz, A.F.; Akbay, N. y Germen, E. 2000. Case studies on the use of neural networks in eutrophication modeling. *Ecological Modelling*, 134: 145 – 152

Kemp, S.J.; Zaradic, P. y Hansen, F. 2007. An approach for determining relative input parameter importance and significance in artificial neural network. *Ecological Modelling*, 204: 326 – 334

Kieffer, L.A. 2000. Modelo dinámico de eutroficación. Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para obtener el Grado Académico de Magister en Química.

Kieffer, L.A.; Garcia de Emiliani, M.O.; Arguello, M.D. y Sanseverino, CB. 2000 a. Eutroficación del Lago del Parque Belgrano (Santa Fe) I. Modelo estadístico. *Actas de las III Jornadas Nacionales de Geografía Física*: 161 – 168.

Kieffer, L.A.; Garcia de Emiliani, M.O.; Arguello, M.D. y Sanseverino, CB. 2000 b. Eutroficación del Lago del Parque Belgrano (Santa Fe) II. Modelo dinámico. *Actas de las III Jornadas Nacionales de Geografía Física*: 147 – 152.

Kiely, G. 1996. *Environmental Engineering*. McGraw Hill Europe, 990 pág.

Kilic, S. G. and Aral, M.M. 2008. Probabilistic Fugacity Analysis of Lake Pontchartrain Pollution after Hurricane Katrina. *Journal of Environmental Management*, 88 (3): 448 -457.

Kim , J.H.; Kwak, B.K.; Shin, C.B.; Jeon, W.J.; Park, H.S.; Choi, K. y Yi, J. 2009. Spatial distribution multimedia fate model: numerical aspects and ability for spatial analysis. *App. Math. Modelling*, 34 (9): 2279 – 2290.

King, D. L. 1970. The role of carbon in eutrophication. *J. Water Pollut. Control Fed.* 42: 2035-2051

Kilic, H.; Soyupak, S.; Tuzun, I.; Ince, O. y Basarn, G. 2007. An automata networks based preprocessing technique for artificial neural network modelling of primary production levels in reservoirs. *Ecological Modelling*, 201: 359 – 368

Kirililn, G. 2002. Modelling of vertical exchange in shallow lakes. PhD Dissertation. Humbolt Universitat zu Berlin. Berlin. 104 pág.

Klasmeier, J.; Matthies, M.; Macleod, M.; Fenner, K.; Scheringer, M.; Stroebe, M.; Le Gall, A.C.; Mckone, T.; Van De Meent, D. y Wania, F. 2006. Application of Multimedia Models for Screening Assessment of Long-Range Transport Potential and Overall Persistent. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (1): 53–60

Kling, G. W. 1995. Land-water linkages: the influence of terrestrial diversity on aquatic systems. pp. 297-310 *In*, F. S. Chapin and C. Korner (eds.), *The Role of Biodiversity in Arctic and Alpine Tundra Ecosystems*, Springer-Verlag, Berlin. 320 pp.

Kohler J. 1992. Influence of turbulent mixing on growth and primary production of *Microcystis aeruginosa* in the hypertrophic Bautzen Reservoir. *Archiv fur Hydrobiologie*, 123: 413–429.

Konopka, A.E.; Klemer, A.R.; Walsby, A.E. e Ibelings, B.W. 1993. Effects of macronutrients upon buoyancy regulation by metalimnetic *Oscillatoria agardhii* in Deming Lake, Minnesota. *J. Plankton Res.*, 15 : 1019 – 1034.

Krasnopolsky, V.M. y Fox-Rabinowitz, M.S. 2006. A new synergetic paradigm in environmental numerical modelling: Hybrid models combining deterministic and machine-learning components. *Ecological Modelling*, 191: 5 – 18

Kremp, A.; Tamminen, T. y Spilling, K. 2008. Dinoflagellate bloom formation in natural assemblages with diatoms: nutrient competition and growth strategies in Baltic spring phytoplankton, *Aquatic Microbial Ecology*, 50 : 181–196.

Kromkamp, J.; van den Heuvel, A. y Mur, L.R. 1988. Formation of Gas Vesicles in Phosphorus-limited Cultures of *Microcystis aeruginosa*. *Journal of General Microbiology*, 135, 1933-1939.

Kromkamp, J. y Walsby, A.E. 1990. A computer model of buoyancy and vertical migration in cyanobacteria. *J. Plankton Res.* 12: 161– 183.

Ku, W.C.; DiGiano, F.A. y Feng, T.H. 1978. Factors affecting phosphate adsorption equilibria in lake sediments. *Wat. Res.*, 12 : 1069–1074.

Kudela, R.M.; Armstrong, M.; Cochlan, W.P. y Herndon, J. 2005. A role of anthropogenically derived nitrogen in the formation of harmful algal blooms along the US west coast. GEOHAB Open Science Meeting of HABs and Eutrophication, Baltimore.

Kuo, J.T.; Hsieh, M.H.; Lung, W.S. y She, N.. 2007. Using artificial neural network for reservoir eutrophication prediction. *Ecological Modelling* 200: 171 – 177.

Kurmayer, R.; Dittmann, E.; Fastner, J.; y Chorus, I. 2002. Diversity of Microcystin Genes within a Population of the Toxic Cyanobacterium *Microcystis* spp. In Lake Wannsee (Berlin, Germany). *Microb. Ecol.*, 43: 107 – 118.

Kuznetsov, I.; Neumann, T. y Burchard, H. 2008. Model study on the ecosystem impact of a variable C:N:P ratio for cyanobacteria in the Baltic Proper. *Ecological Modelling*, 219 (1-2) : 107 – 114.

Lae, R., Lek, S., Moreau, J. 1999. Predicting fish yield of African lakes using neural networks. *Ecol. Model.* 120: 325–335.

Larsen, D. y Mercier, H. 1976. The phosphorus retention capacity of lakes. *J. Fish. Res. Bd. Can.*, 33: 1742 – 1750.

Lahti, K.; Rapala, J.; Fardig, M.; Niemela, M. y Sivonen, K. 1997. Persistence of cyanobacterial hepatotoxin, microcystin-LR in particulate material and dissolved in lakewater. *Water Research*, 41 (5): 1005 – 1012.

Lawson, R. y Anderson, M.A. 2007. Stratification and mixing in Lake Elsinore, California: An assessment of axial flow pumps for improving water quality in a shallow eutrophic lake. *Water Research*, 41: 4457 – 4467.

Lee, D.S. y Park, J.M. 1999. Neural network modelling for on-line estimation of nutrient dynamics in a sequentially-operated batch reactor. *Journal of Biotechnology*, 75: 229 – 239.

Lee, G.F. 1973. Role of phosphorus in eutrophication and diffuse source control. *Water Res.* 7:111-128.

Lee, J.H.W.; Huang, Y.; Dickman, M. y Jayawardena, A.W. 2003. Neural network modelling of coastal algal blooms. *Ecological Modelling*, 159: 179 – 201.

Lek, S. y Guegan, J.F. 1999. Artificial neural network as a tool in ecological modelling, an introduction. *Ecological modelling*, 120: 65 – 73.

Lewis, S. and Nir, A. 1978. A study of parameter estimation procedures of a model for lake phosphorus dynamics. *Ecol. Modeling*, 4: 99-117.

Li, L.; Wan, N.; Gan, N.Q.; Xia, B.D. y Song, L.R. 2007. Annual dynamics and origins of the odorous compounds in the pilot experimental area of Lake Dianchi, China. *Water Science & Technology*, 55 (5): 43–50

Li, H.; Hou, G.; Dakui, F.; Xiao, B.; Song, L. y Liu, Y. 2007. Prediction and elucidation of the population dynamics of *Microcystis* spp. In Lake Dianchi (China) by means of artificial neural networks. *Ecological Informatics*, 2: 184 – 192.

Li, D.; Li, G.; Chen, W y Liu, Y. 2009. Interactions between a cyanobacterial bloom (*Microcystis*) and the submerged aquatic plant *Ceratophyllum oryzetorum* Kom. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology* , 27 (1): 38-42.

Lin, B.; Syed, M. y Falconer, R.A. 2008. Predicting faecal indicator levels in estuarine receiving waters. An integrated hydrodynamic and ANN modelling approach. *Environmental Modelling & Software*, 23: 729 – 740.

Loga, M. 1989. Methods for improving the efficiency of calibration of a model of phosphorus cycling in a lake ecosystem. *Ekol. Pol.* 36: 387–406.

Long, B. M., Jones, G. J., Orr, P. T. 2001. Cellular microcystin content in N-limited *Microcystis aeruginosa* can be predicted from growth rate. *Applied and Environmental Microbiology* 67(1):278-283.

Lund, J.W.G. 1965. The ecology of the freshwater phytoplankton. *Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society*, 40:231–293.

Lung W. y Paerl H.W. 1988. Modeling blue-green algal blooms in the lower Neuse River. *Water Research*, 22: 895–905

Luo, Y.; Gao, Q. y Yang, X. 2007. Dynamic modeling of chemical fate and transport in multimedia environments at watershed scale.-I: Theoretical considerations and model implementation. *J. Environ. Management*, 83: 44 – 55

Lyck, S. 2004. Simultaneous changes in cell quotas of microcystin, chlorophyll *a*, protein and carbohydrate during different growth phases of a batch culture experiment with *Microcystis aeruginosa*, *J Plankton Res*, 26 : 727–736.

Lyman W.J., Reehl W.F. & Rosenblatt D.H. 1982. Handbook of chemical property estimation methods: Environmental behavior of organic compounds. New York, McGraw-Hill Book Co.

Macedo, M.F. y Duarte, P. 2006. Phytoplankton production modelling in three marine ecosystems – static versus dynamic approach. *Ecological Modelling*, 190 (3-4): 299 – 316

Mackay, D., Fraser, A. 2000. Bioaccumulation of Persistent Organic Chemicals: Mechanisms and Models. *Environmental Pollution*. 110: 375-391.

Mackay, D. y Paterson, S. 1981. Calculating fugacity. *Environ. Sci & Technol.*, 15 (9): 1006 – 1014.

Mackay, D. y Paterson, S. 1982. Fugacity revisited. The fugacity approach to environmental transport. *Environm. Sci. & Technol.*, 16 (12): 654A – 660A.-

Mackay, D., Paterson, S. y Joy, M. 1983 a. Application of fugacity models to the estimation of chemical distribution and persistence in the environment. En: *Fate of chemical in the environment. Compartmental and Multimedia Models for Predictions.* Swam, R.L. y Eschenroeder, A. Editores. ACS Symposium Series 225., Washington. 320 pág.

Mackay, D; Joy, M. y Paterson, S. 1983 b. A quantitative water, air, sediment interaction (QWASI) fugacity model for describing the fate of chemicals in lakes. *Chemosphere*, 12 (7-8): 981-997

Mackay, D.; Di Guardo, A.; Paterson, S.; Kicsi, G.; Cowan, C.E. y Kane, D.M. 1996. Assessment of chemical fate in the environment using evaluative, regional and local-scale models: Illustrative application to chlorobenzene and linear alkylbenzene sulfonates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15 (9): 1638–1648.

Mackay, D. 2001. *Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach.* (second ed.), Lewis Publishers, Boca Raton.

Mackintosh C, Beattie KA, Klumpp S, Chohen P, Codd GA .1990. Cyanobacterial microcystin-LR is a potent and specific inhibitor of phosphatases 1 and 2A from both mammals and higher plants. *FEBS Lett.* 264: 187-192.

MacLeod, M., Fraser, A., Mackay, D. 2002. Evaluating and Expressing the Propagation of Uncertainty in Chemical Fate and Bioaccumulation Models. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21: 700-709.

Maier, H.R.y Dandy, G.C., 1997. Modelling cyanobacteria (blue-green algae) in the River Murray using artificial neural networks. *Math. Comput. Simul.* 43 (3-6): 377- 386

Maier, H.R., Dandy, G.C. y Burch, M.D., 1998. Use of artificial neural networks for modelling cyanobacteria *Anabaena* spp. in the River Murray, South Australia. *Ecol. Model.* 105 (2/3): 257-272

Maier, H.R.y Dandy, G.C. 2000. Neural networks for the prediction and forecasting of water resources variables: a review of modelling issues and applications. *Environ. Model. Softw.* 15 (1): 101-124.

Mann, N. 1994. Protein phosphorylation in cyanobacteria. *Microbiology* 140: 3207-3215.

Margalef, R. 1983. Limnología. Ediciones Omega. Barelona. 1010 pág.

Markofsky, M. y Harleman, D.R.F. 1971. A predictive model for thermal stratification and water quality in reservoirs. Report N° 134, Federal Water Quality Administration & Tennessee Valley Authority. 283 p

Martin, J.L. y MacCutcheon, S.C. 1999. Hydrodybamics and transport for water quality modeling. CRC / Lewis Publishers. 794 pág.

McCall, P.J., Swann, R.L. y Laskowski, D.A. 1983. Partition models for equilibrium distribution of chemicals in environmental compartments. pp: 105 - 123. En: Fate of chemical in the environment. Compartmental and Multimedia

Models for Predictions. Swann, R.L. y Eschenroeder, A. (Ed). American Chemical Society

McCulloch, W.S. y Pitts, W.H. 1943. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *Bulletin of Mathematics Biophysics*, 5: 115 – 133.

McElhiney, J. y Lawton, L.A. 2005. Detection of the cyanobacterial hepatotoxins microcystins. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 203: 219– 230

McQuoid, M. R. & Hobson, L. A. 1996. Review. Diatom resting stages. *J. Phycol.* 32 : 889 – 892.

Metcalf and G.A. Codd, 2000. Microwave oven and boiling water bath extraction of hepatotoxins from cyanobacterial cells, *FEMS Microbiol. Lett.* 184: 241–246.

Metcalf, J., P. Hyenstrand, K. Beattie & G. Codd. 2000. Effects of physicochemical variables and cyanobacterial extracts on the immunoassay of microcystin-LR by two ELISA kits. *J. Appl. Microbiol.* 89: 532-538.

Meyer, D.H. y Rossouw, J.N. 1992. Development of the reservoir eutrophication model (REM) for South African reservoirs. *Water SA*, 18 (3): 155 – 164

Minsky, M. y Papert, S. 1969. Perceptrons: An introduction to computational Geometry. MIT Press. Citado en: del Brío, B.M.; Sanz Molina, A. 2001. Redes neuronales y sistemas difusos. Alfaomega. Bogotá. 399 páginas

Molga, E.J. 2003. Neural network approach to support modelling of chemical reactors: problems, resolutions, criteria of application. *Chemical Engineering and Processing*, 42: 675 – 695

Montealegre, R.J.; Verreth, J.; Steenbergen, K.; Moed, J. y Machiels, M. 1994. A dynamic simulation model for the blooming of *Oscillatoria agardhii* in a monomictic lake. *Ecological Modelling Volume 78* (1-2): 17-24

Moreno, I.; Repetto, G. y Camean, A. 2003. Interés toxicológico de las microcistinas. *Rev. Toxicol.*, 20: 159 – 165.

Morris, R.J.; Williams, D.E.; Luu, H.A.; Holmes, C.F.B.; Andersen, R.J. y Calvert, S.E. 2000. The adsorption of microcystin-LR by natural clay particles, *Toxicon* 38: 303–308.

National Rivers Authority .1990. Toxic blue-green algae. Water Quality Series N° 2, NRA, U.K.

Neely, W.B., Branson, D.R. y Blau, G.E. 1974. Partition coefficients to measure bioconcentration potencial of organic chemical in fish. *Environ. Sci. Technol.*, 8: 1113 – 1115.

Niculescu, S.P. 2003. Artificial neural networks and genetic algorithms in QSAR. *Theochem*, 622: 71 – 83.

Noonburg, V.W. 1989. A neural network model by an adaptive Lotka-Volterra system. *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 49(6): 1779 – 1792.

Oberholster P.J.; Botha A.M. y Grobbelaar J.U. 2004. Microcystis aeruginosa: source of toxic microcystins in drinking water. *African Journal of Biotechnology* , 3 (3): 159-168

Ochoa de Alda J.A.G., Tapia M.I., Franck F., Llama M.J. & Serra J.L. 1996. Changes in nitrogen modify distribution of excitation energy in the cyanobacterium *Phormidium laminosum*. *Physiologia Plantarum*, **97**, 69–78.

Oh, H. M., C. Y. Ahn, J. W. Lee, T. S. Chon, K. H. Choi, and Y. S. Park. 2007. Community patterning and identification of predominant factors in algal bloom in Daechung Reservoir (Korea) using artificial neural networks. *Ecological Modelling* 203:109-118.

Okada, M. y Aiba, S. 1983. Simulation of water-bloom in a eutrophic lake— III. Modeling the vertical migration and growth of *Microcystis aeruginosa*. *Water Research* 17 (8): 883-893.

Oliver, R.L. y Ganf, G.G. 1988. The optical properties of a turbid reservoir and its phytoplankton in relation to photosynthesis and growth (Mount Bold Reservoir, South Australia). *J. Plankton Res.* , 10: 1155 – 1177.

Oliver RL, y Ganf G. G. 2000. Freshwater blooms. The ecology of Cyanobacteria: their Diversity in Time and Space (ed: Whitton BA, y Potts M). Kluwer Academic Publishers. Dordrecht pp. 149-194.

Onderka, M. 2007. Correlations between several environmental factors affecting the bloom events of cyanobacteria in Liptovska Mara reservoir (Slovakia)—A simple regression mode I. *Ecological Modelling* , 209 (2-4): 412-416

O'Neil, R.A.; Goldstein, R.A.; Shugart, H.H. y Mankin, J.B. 1972. Terrestrial ecosystem energy model. *Eastern Decidious Forest Biome Memo Report*, 72: 72 – 19.

Orr, P. T. y Jones, G. J. 1998. Relationship between microcystin production and cell division rates in nitrogen-limited *Microcystis aeruginosa* cultures. *Limnol. Oceanogr.*, 43, 1604–1614.

Ortiz Casas, J. L. & Pena Martinez, R. (1984) Applicability of the OECD eutrophication models to Spanish reservoirs. *Verh. Int. Verein. Limnol.*, 22: 1521 – 1535.

Ozesmi, S.L.; Tan, C.O. y Ozesmi, U. 2006. Methodological issues in building, training, and testing artificial neural networks in ecological applications, *Ecol. Modell.*, 195 (1–2): 83–93.

Paerl, H. W. ; Bland.; P.T.; Bowles, N.D.. y Haibach, M.D. 1985. Adaptation to high-intensity, low wavelength light among surface blooms of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Appl. Environ. Microbiol.* 49: 1046-1052.

Pai, T.Y.; Tsai, Y.P.; Lo, H.M.; Tsai, C.H. y Lin, C.Y. 2007. Grey and neural network prediction of suspended solids and chemical oxygen demand in hospital wastewater treatment plant effluent. *Computers and Chemical Engineering*, 31: 1272 – 1281

Paloheimo, J. E., and A. P. Zimmerman. 1983. Factors influencing phosphorus -phytoplankton relationships. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 40: 1804-1812.

Paraiba, L.C. ; Carrasco, J.M. y Bru, R. 1999. Level IV fugacity model by a continuous time control system. *Chemosphere*, 38 (8): 1763 – 1775.

Paraiba L.C.; Bru R. y Carrasco J.M. 2002. Level IV fugacity model depending on temperature by a periodic control system. *Ecological Modelling*, 147 (3): 221-232.

Park, R.A.; Collins, C.D.; Connolly, C.I.; Albanese, J.R. y MacLeod, B.B. 1980. Documentation of the Aquatic Ecosystem Model MS Cleaner. A Final Report

for Grant N° R80504701. U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory. Athens, 112 pp.

Park, H.-D.; Sasaki, Y.; Maruyama, T.; Yanagisawa, E.; Hiraishi, A.; y Kato, K. 2001. Degradation of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin by a new bacterium isolated from a hypertrophic lake. *Environmental Toxicology*, 16: 337 – 343.

Paruelo, J.M. y Tomasel, F. 1997. Prediction of functional characteristics of ecosystems-a comparison of artificial neural networks and regression models. *Ecol. Model.* 98 (2–3):173–186.

Patterson, G. W., Tsitsa-Tzardis, E., Wikfors, G. H., Ghosh, P., Smith, B. C. & Gladu, P. K. 1994. Sterols of eustigmatophytes. *Lipids*, 29:661-4.

Penman, H.L. 1948: Natural evaporation from open water, bare soil and grass. *Proc. Roy. Soc. London A* (194), S.: 120-145.

Pereira Filho, A.J. y dos Santos, C.C. 2006. Modelling a densely urbanized watershed with an artificial neural network, weather radar and telemetric data. *Journal of Hidrology* 317: 31 – 48.

Philandras, C.M.; Nastos, P. T.; Kanellopoulou, E.A. y Paliatsos, A.G. 2004 Spatial and temporal of air temperature in the northern hemisphere. *Global Nest International Journal*, 6 (3): 177 – 182.

Piacentini, R.D. 2010. Fundamentos y aplicaciones de la energía solar. Concursol – CONICET. Disponible en: <http://www.concursol.santafe-conicet.gob.ar>

Pizzolon, L. 1996. Importancia de las cianobacterias como factor de toxicidad en las aguas continentales. *Interciencia*, 21(6): 239-245

Pouria, S. A.; Andrade, De.; Barbosa, J.; Cavalcanti, R.L.; Barreto, V.T.S.; Ward, C.; Preiner, W.; Poon, P. 1998. Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil. *The Lancet*, 352:21-26

Prevedouros, K.; MacLeod, M.; Jones, K.C. y Sweetman, A.J. 2004. Modelling the fate of persistent organic pollutants in Europe: parameterisation of a gridded distribution model. *Env. Poll.*, 128: 251 – 261.

Rabouille, S.; Thebault, J-M. y Salencon, M-J. 2003. Simulation of carbon reserve dynamics in *Microcystis* and its influence on vertical migration with Yoyo model. *Comptes Rendus Biologies*, 326 (4): 349 – 361.

Rantala, A., Fewer, D. P., Hisbergues, M., Rouhiainen, L., Vaitomaa, J., Brner, T., Sivonen, K. 2004. Phylogenetic evidence for early evolution of microcystin synthesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 101(2):568-573.

Rapala, J., K. Sivonen, C. Lyra and S.I. Niemela. 1997. Variation of microcystins, cyanobacterial hepatotoxins, in *Anabaena* spp. as a function of growth stimuli. *Applied and Environmental Microbiology*, 63:2206-2212.

Rapala, J., K. A. Berg, C. Lyra, R. M. Niemi, W. Manz, S. Suomalainen, L. Paulin and K. Lahti. 2005. *Paucibacter toxinivorans* gen. nov., sp. nov., a bacterium that degrades cyclic cyanobacterial hepatotoxins microcystins and nodularins. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, 55: 1563–1568.

Raps, S.; Wyman, K.; Siegelman, H.W. y Falkowski, P.G. 1983. Adaptation of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* to light intensity, *Plant Physiol.* 72 : 829–832.

Rast, W. y Lee, G.F. 1977. Report on the nutrient loading - eutrophication response of Lake Wingra, Wisconsin. In: Seyb, L. and K. Randolph (eds.), North American Project – A Study of U.S. Waterbodies, *Ecological Research Series*, No. EPA-600/3-77-086, U.S. Environmental Protection Agency, Corvallis, Oregon. : 337-372.

Rast, W. y Thornton, J.A. 1996. Trends in eutrophication research and control. *Hydrological Processes*, 10: 295 – 313.

Recknagel, F., French, M., Harkonen, P., Yabunaka, K.-I., 1997. Artificial neural network approach for modelling and prediction of algal blooms. *Ecological Modelling*, 96: 11–28.

Recknagel, F., Kim, B. and A. Welk 2005. Artificial Neural Network Approach to Unravel and Forecast Algal Population Dynamics of Two Lakes Different in Morphometry and Eutrophication. In: *Recknagel, F. (2005). Ecological Informatics*. 2nd Edition. Springer- Verlag. New York , 1-485.

Reynolds, C.S. 1983. Growth-rate responses of *Volvox aureus* Ehrenb. (Chlorophyta, Volvocales) to variability in the physical environment. *British Phycological Journal* ,18: 433–442

Reynolds, C. S. 1984a. The Ecology of Freshwater Phytoplankton. Cambridge University Press, Cambridge, 384 pp.

Reynolds, C. S. 1984b. Phytoplankton periodicity: the interactions of form, function and environmental variability. *Freshwater Biology*, 14 (2): 111 – 142.

Reynolds, C.S. 1989. Physical determinants of phytoplankton succession. In: *Plankton Ecology* (ed. U. Sommer), pp. 9–55. Brock-Springer, New York.

Reynolds, C. S. e Irish, A.E. 1997. Modelling phytoplankton dynamics in lakes and reservoirs: the problem of in-situ growth rates. *Hidrobiología*, 349: 5–17.

Reynolds C.S., Jaworski G.H.M., Cmiech H.A. y Leedale, G.F. 1981. On the annual cycle of the blue-green alga *M. aeruginosa* Kütz Emend. Elenkin. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B.* 293: 419-477

Riegman, R. y Mur, LR . 1984. Theoretical considerations growth kinetics and physiological adaptation of nutrient limited phytoplankton. *Arch Microbiol* , 140:96-100

Rivasseau, C.; Martins, S. y Hennion, M-C. 1998. Determination of some physicochemical parameters of microcystins (cyanobacterial toxins) and trace level analysis in environmental samples using liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 799 155–169

Robarts, R.D y Zoharí, T. 1987. Temperature effects on photosynthetic capacity, respiration and growth rates of bloom-forming cyanobacteria. *N.Z.J. Mar. Freshwater Res.*, 21: 391 – 399.

Robeson, S.M. 2002. Relationships between mean and standard deviation of air temperature: implications for global warming. *Climate Research*, 22: 205 – 213.

Rohrlack, T.; Henning, M. y Kohl, J-G. 1999. Mechanisms of the inhibitory effect of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* on *Daphnia galeata*'s ingestion rate. *Journal Plankton Research*, 21 (8): 1489 – 1500.

Roset, J.; Aguayo, S. & Muñoz, M. 2001. Detección de Cianobacterias y sus Toxinas. Una Revisión. *Toxicol.*, 18: 65-71

Rudolph-Bohner, S., Mierke, D.F. y Moroder, L. 1994. Molecular structure of the cyanobacterial tumor-promoting microcystis. *FEBS Letters*, 349: 319 – 323

Rumelhart, D.E.; McClelland, J.L. (Ed.) 1986. Parallel Distributed Processing. Vol 1: Foundations. MIT Press. Citado en: del Brío, B.M.; Sanz Molina, A. 2001. Redes neuronales y sistemas difusos. Alfaomega. Bogotá. 399 páginas.

Saito, T., N. Sugiura, T.; Itayama, T.; Inamori, Y. y Matsumura, M.J. 2003. Degradation characteristics of microcystins by isolated bacteria from lake Kasumigaura. *Water SRT-Aqua.*, 52: 13–18.

Salençon, M.-J. y Thébault, J.-M. 1996. Simulation model of a mesotrophic reservoir (Lac de Pareloup): MELODIA, an ecosystem reservoir management model, *Ecol. Model.* 84 : 163–187

Salençon, M.-J. y Thébault, J.-M., 1997. Modelisation d'écosysteme lacustre. Application a la retenue de Pareloup (Aveyron). Masson, Paris, 200 pp.

Sawyer, C.N. 1966. Basic concepts of eutrophication. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, 38: 737-744.

Scavia, D. y Park, D.A. 1976. Documentation of Selected Constructs and Parameter Values in the Aquatic Model CLEANER. *Ecological Modelling*, 2:33-58.

Schlindler, D.W. 1977. Evolution of phosphorus limitation in lakes. *Science* 195: 260-262.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M. y Imboden, D.M. 2003. Environmental Organic Chemistry. Second Edition. Wiley - Interscience, New Jersey. 1313 pág.

Shapiro J., 1997. The role of carbon dioxide in the initiation and maintenance of blue-green dominance in lakes. *Freshw. Biol.*, 37: 307–323.

Scheffer, M.; Rinaldi, S.; Gragnani, A.; Mur, I.R. y van Nes, E.H. 1997. On the dominance of filamentous cyanobacteria in shallow, turbid lakes. *Ecology*, 78: 272 – 282.

Schwarzenbach, R.P.; Gschwend, P.M. e Imboden, D.M. 1993. Environmental organic chemistry. John Wiley & Sons, New York. 681 pag.

Shi, L., Carmichael, W. W., Kennelly, P. J. 1999. Cyanobacterial PPP family protein phosphatases possess multifunctional capabilities and are resistant to microcystin-LR. *The Journal of Biological Chemistry*, 274(15):10039-10046.

Sinha R. P. y Hader D. P. 2008 . UV-protectants in cyanobacteria. *Plant Sci.* 174:278–289

Singh, A.K., A. Singh, and M. Engelhardt. 1997. The lognormal distribution in environmental applications. EPA/600/R-97/006

Singh, S.P.; Hader, D.P. y Sinha, R.P. 2010. Cyanobacteria and ultraviolet radiation (UVR) stress: Mitigation strategies. *Ageing Research Reviews*, 9 : 79–90

Sivonen, K., and G. Jones. 1999. In Toxic Cyanobacteria in Water: A guide to their public health consequences, monitoring and management. I. Chorus and J. Bartram (eds.). London, E. & F. N. Spon, pp. 41-112.

Sivonen, K. 1990. Effects of light, temperature, nitrate, orthophosphate, and bacteria on growth of and hepatotoxin production by *Oscillatoria agardhii* strains. *App. Environ. Microbiol.*, 56, 2658-2666

Sivonen, K., Carmichael, W.W., Namikoshi, M., Rinehart, K.L., Dahlem, A.M. y Niemelä, S.I. 1990. Isolation and characterization of hepatotoxic microcystin homologues from the filamentous freshwater cyanobacterium *Nostoc* sp. strain 152. *App. Env. Microbiol.*, 56: 2650-2657.

Sivonen, K. 1996 Cyanobacterial toxins and toxin production. *Phycologia*, 35 (6 Supplement): 12-24.

Smith, E.L., 1936. Photosynthesis in relation to light and carbon dioxide. *Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, Washington, D.C., 22: 504--510.

Smith V.H. 1983. Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. *Science*, 221: 669 - 671.

Smith, V.H.; Bierman, V.J.; Bradley, L.J. y Havens, K. 1995. Historical trends in the Lake Okeechobee ecosystems. IV. Nitrogen:phosphorus ratios, cyanobacterial dominance, and nitrogen fixation potential, *Arch. Hydrobiol.* 107: 71–88.

Sonzogni, W.C., G.P. Fitzgerald y G.F. Lee. 1975. Effects of wastewater diversion on the lower Madison Lakes. *J. Water Pollut. Control Fed.* 47:535–542.

Sonzogni, W.C., S.C. Chapra, D.E. Armstrong, and T.J. Logan. 1982. Bioavailability of phosphorus inputs to lakes. *J. Environ. Qual.* 11:555-562.

Spoof, L.; Vesterkvist, P.; Lidholm, T. y Meriluoto, J. 2003. Screening for cyanobacterial hepatotoxins, microcystins and nodularin in environmental water samples by reversed-phase liquid chromatography-electrospray ionisation mass spectrometry. *J. Chromatogr., A*, 1020 : 105 – 119.

Stefan,H. y Ford, D.E. 1975. Temperature dynamics in dimictic lakes. *J.Hyd.Div. ASCE*, 101 (HY1): 97 – 114.

Straskaba. M. 1978. Theoretical considerations on eutrophication. *Verh. Int. Ver. Limnol.*, 20: 2714 – 2720.

Straskraba, M. y Gnauck, A.H. 1985. Freshwater ecosystems. Modelling and simulation. Elsevier, Amsterdam. 309 pág.

Straskraba, M. 1986. Fitting dynamic water quality model for Slapy Reservoir. *Monitoring to Detect Changes in Water Quality Series* (Proceedings of the Budapest Symposium, July 1986). IAHS Publ. 157: 327 – 336.

Stumm, W. y Morgan, J.J. 1996. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rate Processes in Natural Waters* (3rd ed), Wiley, New York. 1022 pág.

Subba Narasimha, P.N.; Arinze, B. y Anandarajan, M. 2000. The predictive accuracy of artificial neural networks and multiple regression in the case of skewed data: exploration of some issues. *Expert Systems with Applications* 19: 117 – 123.

Talling, J.F. 1976. The depletion of carbon dioxide from lake water by phytoplankton. *J. Ecol.*, 64: 79 – 121.

Tandeau de Marsac, N. y Houmard, J. 1993. Adaptation of cyanobacterial to environmental stimuli: new steps toward molecular mechanisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 104: 119 – 190.

Thébault, J. M. y Rabouille, S. 2003. Comparison between two mathematical formulations of the phytoplankton specific growth rate as a function of light and temperature, in two simulation model (ASTER and YOYO), *Ecol. Model.*, 163 : 145–151.

Thébault, J. M. y Salençon, M. J., 1993. Simulation model of a mesotrophic reservoir (Lac de Pareloup): biological model. *Ecol. Modelling*, 65, pp. 1–30

Thébault, J. M. 2002. Evolution saisonnière de la physico-chimie et du phytoplancton dans la retenue de Pareloup sur une longue période (1983–1998). Incidence d'une vidange totale. *Ann Limnol*, 38: 83–99.

Thébault, J. M. 2004. Simulation of a mesotrophic reservoir (Lake Pareloup) over a long period (1983–1998) using ASTER2000 biological model. *Water Research*, 38 (2): 393-403

Thibodeaux, L.J. 1979. Chemodynamics: Environmental movement of chemicals in air, water and soil. Wiley – Interscience. New York. 501 pag.

Thibodeaux, L.J. 1996. Environmental chemodynamics: movement of chemicals in air, water, and soil. Wiley - Interscience, New Jersey. 593 pág.

Thomann, R.V., Winfield, R. P., Di Toro, D.M. y O'Connor, D.J. 1976. Mathematical modeling of phytoplankton in Lake Ontario. 2. Simulations using LAKE 1 Model. EPA-660/3-76-065, USEPA ERL, Duluth, MN.

Thomas, R.L.; Jaquet, J.-M.; Kemp, A.L. y Lewis, C.F.M. 1976. Superficial sediments of Lake Erie. *J. Fish. Borrad Can.*, 33: 385 – 403.

Thomas, R. H. y Walsby, A.E. 1985. Buoyancy Regulation in a Strain of *Microcystis*. *Journal of General Microbiology*, 131: 799-809

Thomas, R. H., y Walsby, A.E. 1986. The effect of temperature on recovery of buoyancy by *Microcystis*. *J. Gen. Microbiol.* 132: 1665-1672

Thompson, David W. J., John M. Wallace, Phil D. Jones, John J. Kennedy, 2009: Identifying Signatures of Natural Climate Variability in Time Series of Global-Mean Surface Temperature: Methodology and Insights. *J. Climate*, 22: 6120–6141.

Trogen, G.-B; Annila, A.; Eriksson, J.; Kontteli, M.; Meriluoto, J.; Sethson, I.; Zdunek J. y Edlung, U. 1996. Conformational studies of microcystin-LR using NMR spectroscopy and molecular dynamics calculations, *Biochemistry* 35: 3197–3205.

Tsuji, K.; Masui, H.; Uemura, H. y Mori, Y. 2001. Análisis of microcystins in sediments using MMPB method. *Toxicon*, 39 (5) : 687 – 692.

Tsuji, K., Setsuda, S., Watanuki, T., Kondo, F., Nakazawa, H., Suzuki, M., Harada, K., 1996. Microcystin levels during 1992–95 for Lakes Sagami and Tsukui-Japan. *Nat. Toxins* 4 (4): 189–194.

Tsuji, K.; Watanuki, T.; Kondo, F.; Watanabe, M.F.; Suzuki, S.; Nakazawa, H.; Suzuki, M.; Uchida, H. y Harada, K.-I. 1995. Stability of microcystins from cyanobacteria. II. Effect of UV light on decomposition and isomerization, *Toxicon* 33: 1619–1631.

Tulunay, Y; Tulunay, E. y Senalp, E.T. 2004. The neural network technique – 1: a general exposition. *Advances in Spaces Research*, 33: 983 – 987

Turpin, D. H. 1991. Effects of inorganic N availability on algal photosynthesis and carbon metabolism. *J. Phycol.*, 27: 14–20.

Uchida, T. 2001. The role of cell contact in the life cycle of some dinoflagellate species. *Journal of Plankton Research*, 23: 889 – 891.

Uttomark, P.D. 1979. General concepts in lake eutrophication and lake restoration. En: Lake Restoration. EPA-440/5-79-001, U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C. : pp 65 – 69.

Uttomark, P. D., Chapin, J.D. y Green, K.M. 1974. Estimating nutrient loadings of lakes from non-point sources. U.S. EPA Rep. EPA-660/3-74- 020. Washington, D.C.

Van Rijn, J. y Shilo, M. 1985. Carbohydrate fluctuations, gas vacuolation, and vertical migration of scum-forming cyanobacteria in fishponds. *Limnol. Oceanogr.*, 30(6): 1219-1228

Vaulot, D. y Marie, D. 1999. Diel variability of photosynthetic picoplankton in the ecuatorial Pacific. *Geophysical Research I*, 104 (C2): 3297 – 3310.

Vaulot, D., Marie, D., Olson, R. J. y Chisholm, S. W. 1995. Growth of *Prochlorococcus*, a photosynthetic prokaryote, in the equatorial Pacific Ocean. *Science*, 268: 1480-1482

Vela, L; Sevilla, E.; Martin, B.; Pellicer, S.; Bes, M.T.; Fillat, M.F. y Peleato, M.L. 2007. Las microcistinas. *Rev. Real Academia de Ciencias. Zaragoza*. 62: 135–146.

Vollenweider, R.A. 1965. Studi sulla situazione attuale del regime chimico e biológico del Lago d'Orta. *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, 16: 21 - 125

Vollenweider, R.A. [Ed.]. 1969. A manual on methods for measuring primary production in aquatic environments. IBP Handbook No. 12. F. A. Davis Co., Philadelphia, Penn. 213 p.

Vollenweider, R.A. 1975. Input-output models, with special reference to the phosphorus loading concept in limnology. *Schweiz. Zeitschr. Hydrol.* 37: 53–84.

Vollenweider, R.A. 1976. Advances in Defining Critical Loading Levels for Phosphorus in Lake Eutrophication. *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.*, 33: 53 - 83

Walker, K.F. 1974. The stability of meromictic lakes in central Washington. *Limnology and Oceanography*, 19(2) : 209 – 222.

Walsby, A.E. 1972 Structure and function of gas vacuoles. *Bacteriol. Rev.* 36: 1-32

Walsby, A.E. 1987. Mechanisms of buoyancy regulation by planktonic cyanobacteria with gas vesicles, p. 377-392. In P.Fay and C. Van Baalen (ed.), *The cyanobacteria*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.

Walsby, A.E. y McAllister, G.K. 1987. Buoyancy regulation by *Microcystis* in Lake Okaro, New Zealand *Journal of Marine and Freshwater Research*, 21:3, 521-524,

Webb, D.J. y Suginochara, N. 2001. Oceanography: Vertical mixing in the ocean. *Nature* 409: 37.

Weber, W. J. y DiGiano, F. A. 1996. *Process Dynamics in Environmental Systems*. John Wiley & Sons, New York. 924 pag. + indice.

Wei, B.; Sugiura, N. y Maekawa, T. 2001. Use of artificial neural network in the prediction of algal blooms. *Water Res.* 35: 2022–2028

Welker, M. and C. Steinberg. 2000. Rates of humic substance photosensitized degradation of microcystin-LR in natural waters. *Environ. Science Tech.* 34:3415–3419.

Wetzel, R.G. 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. (3rd Edition). Academic Press. 1006 pag.

Whelan, G.; McDonald, J.P.; Taira, R.Y.; Gnanapragasam, E.K.; Yu, C.; Lew, C.S. y Mills, W.B. 2000. Source-term development for a contaminant plume for use by multimedia risk assessment models. *J. Contam. Hydrol.*, 41: 205 – 223.

Whitehead, P., Howard, A., Arulmani, C. 1997. Modelling algal growth and transport in rivers: a comparison of time series analysis, dynamic bass balance and neural network techniques. *Hydrobiologia* 349, 39–46.

Whitton, B. A. & Potts, M. 2000. Introduction to the cyanobacteria. In *The Ecology of Cyanobacteria*, pp. 1-11. B. A. Whitton & M. Potes (Ed.). Dordrecht : Kluwer Academic.

Wiberg, E. 1972. Die Chemische Affinitat (Berlin: de Gruyter Verlag),p 164.
Citado en: Job, G y Herrmann, F. 2006. Chemical potential – a quantity in search of recognition. *European Journal of Physics*, 27: 353 – 371.

Wilson H. y Recknagel F. 2001. Towards a generic artificial neural network model for dynamic predictions of algal abundance in freshwater lakes. *Ecol. Model.* 146, 69–84.

Woodfine, D.G.; MacLeod, M.; Mackay, D. y Brimacombe, J.R. 2001. Development of continental scale multimedia contaminant fate models: integrating GIS. *Env. Sci. and Poll. Res.*, 8: 164 – 172.

Wu, S. y Gschwend, I.M. 1988. Numerical modeling of sorption kinetics of organic compounds to soil and sediment particles. *Water Resour. Res.* 24: 1373-1383.

Wunderlich, W.G. 1972. Heat and mass transfer between a water surface and the atmosphere. Tennessee Valley Authority – Water Resources Research. Laboratory Report N° 14. 6 Cap + 3 App.

Wythoff, B.J. 1993. Backpropagation neural network. A tutorial. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 18(2): 115 – 155

Yalkowsky, S.H. 1979. Estimation of entropies of fusion of organic compounds. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18: 108 - 111.

Yan, F., Ozsoz, M., Sadik, O.A., 2000. Electrochemical and conformational studies of microcystin-LR. *Anal. Chim. Acta* 409, 247– 255.

Young, F. M., Thomson, C., Metcalf, J. S., Lucocq, J. M., Codd, G. A. 2005. Immunogold localisation of microcystins in cryosectioned cells of *Microcystis*. *Journal of Structural Biology* ,151: 208-214

Yu, D.L. y Gomm, J.B. 2003. Implementation of neural network predictive control to a multivariate chemical reactor. *Control Engineering Practice*, 11: 1315 – 1323.

Yu, D.W. y Yu, D.L. 2007. Multi-rate model predictive control of a chemical reactor based on three neural models. *Biochemical Engineering Journal*, 37: 86 – 97.

Yu, S.-Z. 1989. Drinking water and primary liver cancer. En: Z.-Y. Tang, M.-C. Wu and S.-S. Xia (Ed.), *Primary Liver Cancer*, Springer, Beijing, pp. 30–37.

Yu S.-Z. 1995. Primary prevention of hepatocellular carcinoma. *J. Gastroenterol. Hepatol.*, 10: 674-682.

Zhang, L.; Nrook, J.R. y Vet, R. 2003. A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models. *Atmos. Chem. Phys.*, 3: 2067 – 2082.

Zison, S.W., Mills, W.B., Deimer, D. y Chen, C.W. 1978. Rates, constants and kinetics formulations in surface water quality modeling. U.S. Department of Commerce. National Technical Information Service. *Environmental Research Lab*, Athens. 317 pág.

ANEXOS

PROGRAMA RED NEURONAL

```
clear all;clc;disp('Aprendizaje');
disp(' ');pp=input('Ingrese el nombre del archivo de datos: ','s');
datos=dlmread(pp,',');[ndat nc]=size(datos);
ptotal=(datos(:,1:nc-1));t=(datos(:,nc));var_esc=0;
if var_esc==0;[t,tmax,tmin]=escalo_lin(t,0,0,0);
else
    [t,tmed,tdesv,zmax,zmin]=escalo_nor(t,0,0,0,0,0);
end
labe='sn';j=1;
while (j>0)
    lab=input('archivo con nombres?(s/n): ','s');j isempty(findstr(lab,labe));
end
nom_var=0;
if lab=='s'
    nom_var=1;pp=input('Ingrese el nombre del archivo de nombres de variables:
','s');
    nombre=textread(pp,'%s%*[\n]');[nnomx nnomy]=size(nombre);
end
if var_esc==0
    for i=1:nc-1
        p=ptotal(:,i);[ptotal(:,i),pmax(i),pmin(i)]=escalo_lin(ptotal(:,i),0,0,0);
    end
else
```



```
for i=1:nc-1

p=ptotal(:,i);[ptotal(:,i),pmed(i),pstd(i),pmax(i),pmin(i)]=escalo_nor(ptotal(:,i),0,0,0,0,
0);

end

end

R=nc-
1;S1=4;S2=1;p=zeros(R,1);W1=ones(S1,R);W2=ones(S2,S1);b1=ones(S1,1);b2=ones(S2,1);W1_ant=W1;W2_ant=W2;

b1_ant=b1;b2_ant=b2;delta_W1=zeros(S1,R);delta_W2=zeros(S2,S1);delta_b1=eros(S1,1);delta_b2=zeros(S2,1);

alfa = 0.3;gamma = 0.5;e2hist=9000000;dif_e2=0.000001;dif_calc=1;j=0;

while ((j<10000) & (dif_calc > dif_e2))

j=j+1;e2=0;

for i=1:ndat

for k=1:nc-1;p(k,1)=ptotal(i,k);end

n1=W1*p+b1;

for m=1:S1;a1(m,1)=(exp(n1(m)) - exp(-n1(m)))/(exp(n1(m)) + exp(-n1(m)));end

n2=W2*a1+b2;a2=n2;e = t(i,1) - a2;ep2 = 0.5 * e * e;e2 = e2 + ep2;fp1=eye(S1);

for m=1:S1;fp1(m,m)=fp1(m,m)-a1(m,1)*a1(m,1);end

fp2=1; s2=-2*fp2*e; s1=fp1*(W2)'*s2;

W2_ant=W2; W1_ant=W1;b1_ant=b1;b2_ant=b2;

W2=W2+gamma*delta_W2-(1-gamma)*alfa*s2*a1';

b2=b2+gamma*delta_b2-(1-gamma)*alfa*s2;

W1=W1+gamma*delta_W1-(1-gamma)*alfa*s1*p';
```

```
b1=b1+gamma*delta_b1-(1-gamma)*alfa*s1;
delta_W2=W2-W2_ant;delya_W1=W1-W1_ant;
b2=b2-b2_ant;b1=b1-b1_ant;
end
dif_calc=abs(e2hist - e2);e2hist=e2;
end
for i=1:ndat
    for k=1:nc-1;p(k,1)=ptotal(i,k);end
    n1=W1*p+b1;
    for m=1:S1;a1(m,1)=(exp(n1(m)) - exp(-n1(m)))/(exp(n1(m)) + exp(-n1(m)));end
    n2=W2*a1+b2;sal(i,1)=n2;
end
if var_esc==0
[t,tmax,tmin]=escalo_lin(t,tmax,tmin,1);[sal,tmax,tmin]=escalo_lin(sal,tmax,tmin,1);
    for i=1:nc-1;[ptotal(:,i),pmax(i),pmin(i)]=escalo_lin(ptotal(:,i),pmax(i),pmin(i),1);end
else
    [t,tmed,tdesv,zmax,zmin]=escalo_nor(t,tmed,tdesv,zmax,zmin,1);
    [sal,tmed,tdesv,zmax,zmin]=escalo_nor(sal,tmed,tdesv,zmax,zmin,1);
    for i=1:nc-1
[ptotal(:,i),pmed(i),pstd(i),pmax(i),pmin(i)]=escalo_nor(ptotal(:,i),pmed(i),pstd(i),pmax(i),pmin(i),1);
    end
```

```
end

sc=cumsum((t-sal).*(t-
sal));sumcuad=sc(ndat,1);salida=ptotal;salida(:,nc)=t;salida(:,nc+1)=sal;

for i=1:nc-1

    p=ptotal(:,i);plot(p,t,'b.',p,sal,'r+')

    title('Red Neural (Backpropagation)');legend('Valores observados','Valores
calculados',4)

    if nom_var>0

        ylabel(nombre(nnomx,nnomy));xlabel(nombre(i,nnomy))

    else

        xlabel('X');ylabel('Y')

    end

    tmin=min(t);tmax=max(t);pmin=min(p);pmax=max(p);y=tmin+(tmax-
tmin)/2;x=pmin+(pmax-pmin)/3;

    text(x,y,sprintf('Suma de cuadrados del error: %0.6g',sumcuad));

    y=tmin+(tmax-tmin)/3;x=pmin+(pmax-pmin)/3;

    text(x,y,sprintf('Error cuadratico medio: %0.6g',sqrt(sumcuad)/ndat));pause;clf

end

aj=polyfit(t,sal,1);as=aj(1,1).*t+aj(1,2);[X1,X2]=sort(t);Y1=as(X2);corr=corrcoef(t,sal
);

hold on

vmin=floor(min(min(t),min(sal)));vmax=ceil(max(max(t),max(sal)));axis([vmin,vmax,
vmin,vmax]);

plot(t,sal,'r+');plot(X1,Y1);title('Red Neural (Backpropagation)')

xlabel('Valores observados');ylabel('Valores calculados')
```

```
ymin=min(Y1);ymax=max(Y1);xmin=min(X1);xmax=max(X1);y=ymin+(ymax-  
ymin)/5;  
  
x=xmax-(xmax-xmin)/2;text(x,y,sprintf('Coef. correlacion: %0.6g',corr(2,1)));pause  
  
hold off  
  
dlmwrite('W1_1co.csv',W1);dlmwrite('b1_1co.csv',b1);dlmwrite('W2_1co.csv',W2);dl  
mwrite('b2_1co.csv',b2);  
  
dlmwrite('S1_1co.csv',S1);dlmwrite('S2_1co.csv',S2);dlmwrite('alfa_1co.csv',alfa);dl  
mwrite('gamma_1co.csv',gamma);  
  
close
```

```
clear all;clc;disp('Prognosis');  
  
disp(' ');pp=input('Ingrese el nombre del archivo de datos: ','s');  
  
datos=dlmread(pp,');[ndat nc]=size(datos);ptotal=(datos(:,1:nc-1));  
  
t=(datos(:,nc));var_esc=0;  
  
if var_esc==0;[t,tmax,tmin]=escalo_lin(t,0,0,0);else  
    [t,tmed,tdesv,zmax,zmin]=escalo_nor(t,0,0,0,0,0);  
  
end  
  
labe='sn';j=1;  
  
while (j>0)  
    lab=input('archivo con nombres?(s/n): ','s');j isempty(findstr(lab,labe));  
  
end  
  
nom_var=0;  
  
if lab=='s'
```

```
nom_var=1;

pp=input('Ingrese el nombre del archivo de nombres de variables: ','s');

nombre=textread(pp,'%s%*[\n]');

[nnomx nnomy]=size(nombre);

end

if var_esc==0

    for i=1:nc-1
        p=[ptotal(:,i);[ptotal(:,i),pmax(i),pmin(i)]=escalo_lin(ptotal(:,i),0,0,0);end
    else
        for i=1:nc-1

            p=[ptotal(:,i);[ptotal(:,i),pmed(i),pstd(i),pmax(i),pmin(i)]=escalo_nor(ptotal(:,i),0,0,0,0,0);
        end
    end

R=nc-1;S1=dlmread('S1_1co.csv');S2=dlmread('S2_1co.csv');p=zeros(R,1);W1=dlmread('W1_1co.csv');

W2=dlmread('W2_1co.csv');b1=dlmread('b1_1co.csv');b2=dlmread('b2_1co.csv');

alfa=dlmread('alfa_1co.csv');gamma=dlmread('gamma_1co.csv');

for i=1:ndat

    for k=1:nc-1;p(k,1)=ptotal(i,k);end

    n1=W1*p+b1;

    for m=1:S1;a1(m,1)=(exp(n1(m)) - exp(-n1(m)))/(exp(n1(m)) + exp(-n1(m)));end
```

```
n2=W2*a1+b2;sal(i,1)=n2;
end
if var_esc==0
[t,tmax,tmin]=escalo_lin(t,tmax,tmin,1);[sal,tmax,tmin]=escalo_lin(sal,tmax,tmin,1);
for i=1:nc-1
1:[ptotal(:,i),pmax(i),pmin(i)]=escalo_lin(ptotal(:,i),pmax(i),pmin(i),1);end
else
[t,tmed,tdesv,zmax,zmin]=escalo_nor(t,tmed,tdesv,zmax,zmin,1);
[sal,tmed,tdesv,zmax,zmin]=escalo_nor(sal,tmed,tdesv,zmax,zmin,1);
for i=1:nc-1
[ptotal(:,i),pmed(i),pstd(i),pmax(i),pmin(i)]=escalo_nor(ptotal(:,i),pmed(i),pstd(i),pmax(i),pmin(i),1);
end
end
sc=cumsum((t-sal).*(t-sal));ji=cumsum((t-sal).*(t-sal)./t);ji_c=ji(ndat,1);sumcuad=sc(ndat,1);
salida=ptotal;salida(:,nc)=t;salida(:,nc+1)=sal;
for i=1:nc-1
p=ptotal(:,i);plot(p,t,'b.',p,sal,'r+');title('Red Neural (Backpropagation)')
legend('Valores observados','Valores calculados',4)
if nom_var>0
ylabel(nombre(nnomx,nnomy));xlabel(nombre(i,nnomy))
else
xlabel('X');ylabel('Y')
```

```
end

tmin=min(t);tmax=max(t);pmin=min(p);pmax=max(p);y=tmin+(tmax-
tmin)/2;x=pmin+(pmax-pmin)/3;

text(x,y,sprintf('Suma de cuadrados del error: %0.6g',sumcuad));

y=tmin+(tmax-tmin)/3;x=pmin+(pmax-pmin)/3;text(x,y,sprintf('Ji      cuadrado:
%0.6g',ji_c));

pause;clf

end

aj=polyfit(t,sal,1);as=aj(1,1).*t+aj(1,2);[X1,X2]=sort(t);Y1=as(X2);corr=corrcoef(t,sal
);hold on

vmin=floor(min(min(t),min(sal)));vmax=ceil(max(max(t),max(sal)));axis([vmin,vmax,
vmin,vmax]);

plot(t,sal,'r+');pause;plot(X1,Y1)

title('Red Neural (Backpropagation)');xlabel('Valores observados');ylabel('Valores
calculados')

ymin=min(Y1);ymax=max(Y1);xmin=min(X1);xmax=max(X1);y=ymin+(ymax-
ymin)/5;x=xmax-(xmax-xmin)/2;

text(x,y,sprintf('Coef. correlacion: %0.6g',corr(2,1)));pause;hold off;close
```

```
function[escalado, vmax, vmin] = escalo_lin (vectoraesc, vmax, vmin, di)

linf=-1;lsup=1;[r,c]=size(vectoraesc);escalado = zeros(r,c);

if di==0

    vmax = max(vectoraesc);vmin=min(vectoraesc);

    for j=1:r;escalado(j,1)=lsup - (lsup - linf)*(vmax-vectoraesc(j,1))/(vmax -
vmin);end
```

```
else
```

```
    for j=1:r;escalado(j,1)=vmax-(lsup - vectoraesc(j,1))/(lsup - linf)*(vmax-vmin);end
```

```
end
```

```
function[escalado, vmed, vdesv, zmax, zmin] = escalo_nor (vectoraesc, vmed,  
vdesv, zmax, zmin, di)
```

```
linf=-1;lsup=1;[r,c]=size(vectoraesc);escalado = zeros(r,c);z=zeros(r,c);
```

```
if di==0
```

```
    vmed      =      mean(vectoraesc);vdesv=std(vectoraesc);z=(vectoraesc-  
vmed)/vdesv;zmax=max(z);zmin=min(z);
```

```
    for j=1:r; escalado(j,1)=lsup - (lsup - linf)*(zmax-z(j,1))/(zmax - zmin);end
```

```
else
```

```
    for j=1:r;z(j,1) = zmax-(lsup - vectoraesc(j,1))/(lsup - linf)*(zmax-zmin);end
```

```
    escalado = vmed + z.*vdesv;
```

```
end
```


PROGRAMA RADIACION

```
clear all;clc

[lo,tita,La_NS,long,Lo_EO,Lst,zh,alfa_sr,alfa_ss,dmd,alfa,beta,nub,dnub]=datos_r
ad;

tita=tita*La_NS;tsr=zeros(365,1);tss=tsr;tiempo=1:365;tiempo=tiempo';Horassol=tie
mpo;

Re = tsr;Rs = tsr;Rsn = tsr;Rsnm = tsr;Alb =
tsr;Albm=tsr;coef_at=tsr;dia=zeros(24,7);

for i=1:24;dia(i,1)=i;end

for Dj=1:365

    delta = 23.45 * pi / 180 * cos(2 * pi / 365 * (172 - Dj));

    r = 1 + 0.017 * cos (2 * pi / 365 * (186 - Dj));

    delta_ts = (Lst - long)/15*Lo_EO;

    tss(Dj)=12/pi*acos(sin(pi*tita/180)*sin(delta)*(-1)/(cos(pi*tita/180))/cos(delta)) +
delta_ts + 12;

    tsr(Dj)=24 + 2*delta_ts - tss(Dj);

    Horassol(Dj)=abs(tss(Dj)-tsr(Dj));

    for i=1:24

        if ((i>tsr(Dj))&(i<tss(Dj)));dia(i,4)=1;else

            dia(i,4)=0;end

        if i>12; a=-1;else

            a=1;end

        dia(i,2)=pi/12*((i-1)-delta_ts+a*12);

        if dia(i,2)>2*pi; b=-1; elseif dia(i,2)<0

            b=1;else
```

```
b=0;end
dia(i,2)=dia(i,2)+b*2*pi;dia(i,3)=pi/12*(i-delta_ts+a*12);
dia(i,3)=dia(i,3)+b*2*pi;
end
z = randn/3.6+nub;
if z>1;z=1;end
if z<0;z=0;end
if z<0.1;a1=1.18;b1=-0.77;
elseif ((z>0.09999)&(z<0.5))
    a1=2.20; b1=-0.97;
elseif ((z>0.4999999)&(z<0.9))
    a1=0.95;b1=-0.75;
else
    a1=0.33;b1=-0.45;
end
z2 = 1 - 0.65 * z * z; dia(:,7)=0;
for i=1:24
    dia(i,5) = dia(i,4)*lo/r/r*(sin(pi*tita/180)*sin(delta)+...
        12/pi*cos(pi*tita/180)*cos(delta)*(sin(dia(i,3))-sin(dia(i,2))));
    dia(i,6) = sin(pi*tita/180)*sin(delta)+cos(pi*tita/180)*cos(delta)*cos(dia(i,3));
    dia(i,6)=atan(dia(i,6)/sqrt(1-dia(i,6)*dia(i,6)));
    if dia(i,4)>0;dia(i,7)=a1*((180*dia(i,6)/pi)^b1);
        if dia(i,7)>1;dia(i,7)=1;end
    end
end
```

```
end
x=cumsum(dia(:,4));y=cumsum(dia(:,7));Alb(Dj)=y(24,1)/x(24,1);
Re(Dj) = trapz(dia(:,1),dia(:,5));
coef_at(Dj) = alfa + beta * (tss(Dj) - tsr(Dj))/dmd;
Rs(Dj) = Re(Dj)*coef_at(Dj);
Rsn(Dj) = Rs(Dj)*z2*(1-Alb(Dj));z=nub + 1.5*dnub;
    if z<0.1;a1=1.18;b1=-0.77;
    elseif ((z>0.09999)&(z<0.5))
        a1=2.20;b1=-0.97;
    elseif ((z>0.4999999)&(z<0.9))
        a1=0.95;b1=-0.75;
    else
        a1=0.33;b1=-0.45;
    end
z2 = 1 - 0.65 * z * z;dia(:,7)=0;
for i=1:24
    if dia(i,4)>0;dia(i,7)=a1*((180*dia(i,6)/pi)^b1);
        if dia(i,7)>1;dia(i,7)=1;end
    end
end
x=cumsum(dia(:,4));y=cumsum(dia(:,7));Albm(Dj)=y(24,1)/x(24,1);
Rsnm(Dj) = Rs(Dj)*z2*(1-Albm(Dj));
end
```

```
Tam = -5.1340335 + 5.419946 * sqrt(Rs); Tamn = -5.1340335 + 5.419946 * 1.2 *  
sqrt(Rsn);
```

```
cc(:,1)=tiempo;cc(:,2)=Tam;dlmwrite('Tam.dat',cc);
```

```
cc(:,2)=Tamn;dlmwrite('Tamn.dat',cc);
```

```
cc(:,2)=Rs;dlmwrite('RIm.dat',cc);
```

```
cc(:,2)=Rsn;dlmwrite('RImn.dat',cc);
```

PROGRAMA CIANOFICEAS Y MICROCISTINA

```
clear all;clc

alfa1 = 0.25;alfa2 = 0.9;alfa3 = 0.090875;

alfa4 = 0.033;tita = 1.0095; tita2 = 1.015;

T0 = 20;T02 = 25;RS = 14.7;N0 = 25;

RI=dlmread('RI.m.dat');

%RI=dlmread('RI.mn.dat');

RI(:,2)=RI(:,2)*0.47;

Cyano=dlmread('Ciano_med_2000.dat');Ta=dlmread('Tam.dat');

%Ta=dlmread('Tamn.dat');

[r,c] = size(RI);N = zeros(r,1);N(1) = N0;tiempo = N;tiempo(1) =
RI(1,1);Gn=tiempo;Dn=Gn;

for j=1:3

    if j<2

        for i=2:r

            tiempo(i)=RI(i,1);

            Gn(i) = (alfa1*RI(i,2))/(sqrt(1+((alfa1*RI(i,2))*(alfa1*RI(i,2)))));

            Gn(i) = Gn(i) + 1/((sqrt(1+(alfa2*RI(i,2))*(alfa2*RI(i,2)))));

            Gn(i) = Gn(i) * tita^(T0 - Ta(i,2)/1.13);

            if RI(i,2)>RS;Dn(i) = (alfa4 + alfa3*RI(i,2)/RS);else

                Dn(i) = alfa4;

            end

            if Ta(i,2)>T02;Dn(i)=Dn(i)*exp(Ta(i,2)-T02); end

            N(i) = N(i-1)*(Gn(i)-Dn(i));
```

```
end
else
    N(r*(j-1)+1)=N(r*(j-1))*(Gn(r)-Dn(r));tiempo(r*(j-1)+1)=r*(j-1)+1;
    RI(r*(j-1)+1,1)=RI(i,1);RI(r*(j-1)+1,2)=RI(i,2);
    for i=2:r
        N(r*(j-1)+i)=N(r*(j-1)+i-1)*(Gn(i)-Dn(i));tiempo(r*(j-1)+i)=(r*(j-1)+i-1);
        RI(r*(j-1)+i,1)=RI(i,1);RI(r*(j-1)+i,2)=RI(i,2);
    end
end
end
end
cc(:,1)=tiempo;cc(:,2)=N;dlmwrite('Ciano_calc.dat',cc);
ccc(:,1)=tiempo(1:365);ccc(:,2)=N(1:365);dlmwrite('Ciano_calc_anual.dat',ccc);
h=plot(ccc(:,1),ccc(:,2),Cyano(:,1),Cyano(:,2));
xlabel('Tiempo(dias)');ylabel('Cianoficeas          (nº
celulas/ml)');legend(h,'Calculados','Medidos',0);
[r,c] = size(Cyano);
Chicquad=0;v=zeros(1:r,1);
for i=1:r
    v(i)=N(Cyano(i,1));Chicquad=Chicquad+((v(i)-Cyano(i,2))*(v(i)-
Cyano(i,2)))/Cyano(i,2);
end
grad_lib=r-1;subplot(2,1,1),plot(RI(:,2),N);subplot(2,1,2),plot(tiempo,RI(:,2))
clear all,alfa1 = 6.8;alfa2 = 0.323;PMc=995.189;Ciano=dlmread('Ciano_calc.dat');
Ta=dlmread('Tam.dat');Tbase = 20;
Mlr=dlmread('microcys_med.dat');
```

```
[r,c] = size(Ciano);Ea = zeros(r,1);tiempo(:,1) = Ciano(:,1);j=1;
for i=1:365
    if j==366;j=1;else
        j=j+1
    end
    if Ta(j)<Tbase;Tt=Ta(j)/Tbase;
    else;Tt=Tbase/Ta(j);end
    Ea(i) = (alfa1*(Ciano(i,2)^alfa2))*exp(1-Tt);
end
Eamol = Ea/1000000/PMc;plot(tiempo(1:365),Ea(1:365), Mlr(:,1),Mlr(:,2),'rx:')
xlabel('Tiempo(dias)');ylabel('Microcistina-LR (ug/m3)');
cc(:,1)=tiempo;cc(:,2)=Ea;dlmwrite('Eamgm3.dat',cc);
cc(:,2)=Eamol;dlmwrite('Eamolm3.dat',cc);clear all
```

PROGRAMA DINAMICO FUGACIDAD

```
clc;clear all

R=8.314;T=298;U_10=10;A=145000;P=9.869E-06;Va= 20.1;PMa=28.9;

Sol=0.1045;Pvap=3.76E-41;PMc=995.189;Vc=936.592;r(1)=0.5;;

r(2)=0.5;r(3)=0.65;kow = 4.16869;

E2_t=dlmread('Eamolm3.dat');plot(E2_t(:,1),E2_t(:,2))

xlabel('Tiempo(dias)');ylabel('Microcistina-LR (mol/m3)');pause

E2_t(:,2)=E2_t(:,2)*245000;E2_t(:,2)=E2_t(:,2)*0.6;

rho=2.4E03; co=0.05;koc=0.41 * kow;kd=koc*co;por=0.40;

nuw=100/(((2.148*(((T-273.15)-8.435)+sqrt(8078.4+((T-273.15)-8.435)^2))))-120);

Z(1)=1/R/T;Z(2)=Sol/Pvap/PMc;Z(3)=rho*kd*Z(2)/1000;

Z(1)=Z(1)/Z(2);Z(3)=Z(3)/Z(2);Z(2)=1;

V(1)=8.7E08; V(2)=245000;V(3)=7250;

G(1)=0.25*U_10*V(1)/sqrt(A)*60*24;G(2)=0;G(2)=0.25*60*24;G(3)=0;

Cb(1)=0;Cb(2)=0;Cb(3)=0;

Mc=(PMa+PMc)/PMa/PMc;Pat=P/9.869E-06;Dca=1E-
03*(T^1.75)*sqrt(Mc)/Pat/((Va)^(1/3))/((Vc)^(1/3));

Dca=Dca*60/10000*60*24;Dcw=13.26E-
05/(nuw^1.14)/(Vc^0.589);Dcw=Dcw*60/10000*60*24;

Dcs=Dcw*por*por/((1 - por)*rho*kd + por)*60*24;

deltaa=1E-03;deltaw=1E-04;deltas=1E-05;

La=Dca*Z(1)/deltaa;Lw=Dcw*Z(2)/deltaw;Ls=Dcs*Z(3)/deltas;

d(1,2)=A*La*Lw/(La+Lw);d(2,1)=d(1,2);d(2,3)=A*Lw*Ls/(Lw+Ls);d(3,2)=d(2,3);

deltat=1;t0=0;tfin=60;tfin=365;

M(1,1)=-G(1)*Z(1) + d(1,2) + r(1)*V(1)*Z(1))/V(1)/Z(1);
```



```
M(1,2)=d(1,2)/V(1)/Z(1);M(1,3)=0.0;M(2,1)=d(1,2)/V(2)/Z(2);
M(2,2)=-(G(2)*Z(2)+d(1,2)+d(2,3)+r(2)*V(2)*Z(2))/V(2)/Z(2);
M(2,3)=d(2,3)/V(2)/Z(2);M(3,1)=0.0;M(3,2)=d(2,3)/V(3)/Z(3);
M(3,3)=-(G(3)*Z(3)+d(2,3)+r(3)*V(3)*Z(3))/V(3)/Z(3);
fent=[1.0E-250; 1.0E-250; 1.0E-250];fent(2)=E2_t(1,2)/V(2)*Z(2);
I=eye(3);[W,H]=c2d(M,I,1);fsal=fent;Csal=fsal.*Z';
Nsal(:,1)=((Csal(:,1)).*V');tiempo(1)=0.0;
E(1)=0.0;E(3)=0.0;ind=0;suma=zeros(365,1);
for m=(t0+deltat):deltat:tfin
    ind=ind+1;tiempo(ind)=m; E(2)=E2_t(m,2);
    if m==1;suma(m)=suma(m)+E(2);else
        suma(m)=suma(m-1)*(exp(-r(2)))+E(2);
    end
    U(1,1)=(E(1)+G(1)*Cb(1))/V(1)/Z(1);U(2,1)=(E(2)+G(2)*Cb(2))/V(2)/Z(2);
    U(3,1)=(E(3)+G(3)*Cb(3))/V(3)/Z(3);fsal(:,ind)=W*fent + H*U;
    fent=fsal(:,ind);Csal(:,ind)=(fsal(:,ind)).*Z';Nsal(:,ind)=((Csal(:,ind)).*V');
end
Cug_l=Csal(2,:)*PMc*1000;Mlr=dlmread('microcys_med.dat');
h=plot(tiempo,(Cug_l),'b-',Mlr(:,1),(Mlr(:,2)/1000),'g+');
xlabel('Tiempo(dias)');ylabel('Microcistina-LR (ug/l)');
legend(h,'Calculada','Medida',0);pause
cc=zeros(365,2);tiempo=tiempo';cc(:,1)=tiempo;cc(:,2)=Cug_l';dlmwrite('Microc_ug
_l.dat',cc);
Nsal=Nsal';cc(:,2)=Nsal(:,1);cc(:,3)=Nsal(:,2);cc(:,4)=Nsal(:,3);dlmwrite('Microc_mol
es.dat',cc);
```