



Programa de Doctorado en Ingeniería del Agua y Medioambiental

**Modelización integrada con aprendizaje automático para
evaluar la contaminación por nutrientes en las masas de agua
actual y bajo el efecto del cambio climático. Aplicación a la
Demarcación Hidrográfica del Júcar**

Tesis doctoral

Diana Yaritza Dorado Guerra

Directores

Javier Paredes Arquiola

Miguel Ángel Pérez Martín

Valencia, enero 2024

A Dios por darme la oportunidad de vivir y cumplir mis sueños.

A Ricardo por ser mi coequipero de sueños.

A Ada Celeste por ser mi alegría y motivación.

A Fabiola, Héctor y Fabian por su apoyo y amor incondicional.

Agradecimientos

Le agradezco a mis tutores Javier Paredes y Miguel Ángel Pérez por su apoyo, tutorías, revisión y por su dedicación para poder llevar a cabo este trabajo. A Gerald Corzo por sus asesorías, consejos, y su motivación para conocer un campo totalmente nuevo para mí, fue una experiencia muy gratificante estar en su grupo de investigación. A Merche por contestar todas mis preguntas y dudas durante el doctorado.

A mis compañeros de la “pecera” por todos los momentos compartidos. A Ricardo Indoal por toda la gestión durante el doctorado y por contactarme con nuestro amigo Gerald.

A Ricardo Benitez por su amor, paciencia, motivación y su apoyo día a día para alcanzar esta meta, porque juntos formamos un gran equipo. A Ada Celeste porque solo con su presencia cambió toda mi vida, estar presente para ella fue mi mayor motivación. A mis padres, Fabiola y Héctor, por siempre inculcarme valores, por ser pacientes y enseñarme cada cosa en la vida, gracias a su esfuerzo, desvelos, cuidados y su amor me he convertido en la persona que soy ahora. A mi hermano, Fabian, por su apoyo y amor incondicional, por siempre estar ahí cuando necesito que alguien me escuche. A Fabiola Fandiño por cuidar a mi pequeña cuando necesite tiempo para realizar este trabajo. A toda mi familia y amigos, muchas gracias, porque a la distancia me enviaban todo el apoyo y energías que necesitaba para continuar en este camino.

Agradezco también al programa “Pasaporte a la Ciencia” del Icetex por la financiación recibida durante el doctorado.

Gracias a todos

Resumen

La contaminación del agua representa un desafío ambiental crítico a nivel global y en la Unión Europea (UE), particularmente en la región mediterránea de España. El crecimiento poblacional, la demanda creciente de alimentos y combustibles, junto con el cambio climático, intensifican la contaminación por nutrientes en los cuerpos de agua. Esta contaminación amenaza la calidad del agua y los ecosistemas acuáticos, así como la salud humana. La complejidad de las vías de transporte de nutrientes hace que su monitoreo y mitigación sean complicados. Se requieren modelos integrales que vinculen procesos y relaciones de causa y efecto para controlar eficazmente la contaminación. Además, el cambio climático impacta significativamente la dinámica de la contaminación por nutrientes, lo que subraya la necesidad de estrategias de adaptación.

En la región mediterránea, como la Demarcación Hidrográfica del Júcar (DHJ), la interacción entre agua superficial y subterránea es clave, pero los modelos tradicionales presentan limitaciones. Esta tesis aborda estos desafíos al caracterizar la contribución de nutrientes a las masas de agua superficiales de la DHJ, evaluar medidas de reducción de la contaminación, considerando el cambio climático a largo plazo y aplicar técnicas de aprendizaje supervisado para predecir la concentración de nitratos. El acoplamiento de modelos hidrológicos y de calidad del agua, junto con el aprendizaje automático, ofrece una comprensión profunda y valiosa de los factores detrás de la contaminación por nutrientes y proporciona una base sólida para la toma de decisiones y la gestión sostenible del agua en la DHJ y regiones similares. Esta tesis fue estructurada como un compendio de tres artículos que abarcan estos desafíos.

El primer artículo profundiza en la compleja interacción entre las aguas superficiales y las subterráneas en las cuencas de la DHJ, centrándose en la dinámica de la contaminación por nitratos. Para ello se acoplo el modelo de simulación hidrológica PATRICAL y de calidad del agua RREA, el estudio explora el impacto de las presiones antrópicas y las interacciones río-acuífero sobre el estado de los nitratos en las aguas superficiales. Los resultados muestran una correlación directa entre las concentraciones de nitratos en ríos y acuíferos a lo largo del eje principal de los ríos Júcar y Turia, lo cual destaca el papel fundamental de las aportaciones de agua subterránea en la contribución a los niveles de nitratos de los ríos. Además, el estudio identifica regiones aguas abajo con actividades agrícolas y urbanas intensificadas como focos de contaminación por nitratos. Esta investigación no sólo permite identificar las fuentes de contaminación, sino que también ofrece un medio para prever la concentración de nitratos y evaluar la eficacia de las medidas de prevención de la contaminación.

El segundo artículo aborda la vulnerabilidad de la calidad de las aguas superficiales al cambio climático y escenarios de reducción de la contaminación difusa y puntual en las cuencas de la DHJ a largo plazo. En una región en la que las concentraciones de nutrientes son especialmente preocupantes, el estudio investiga cómo afectan las condiciones climáticas cambiantes, incluido el aumento de la temperatura y la alteración de los regímenes de precipitaciones, a los niveles de nitrato, amonio, fósforo y demanda biológica de oxígeno (DBO₅). Los resultados indican que, en los escenarios de cambio climático, se espera que aumenten significativamente las masas de agua con un mal estado de amonio, fósforo y DBO₅, y en menor proporción las masas en mal estado de nitratos. En concreto, las concentraciones medias de amonio y fósforo podrían duplicarse durante los meses de bajo caudal. Para mantener la calidad

actual del agua, se requieren reducciones sustanciales de al menos el 25% de la contaminación difusa por nitratos y del 50% de las cargas puntuales de amonio, fósforo y DBO₅. Esta investigación destaca la importancia de estrategias de gestión de la calidad del agua.

El tercer artículo presenta un enfoque innovador para simular la concentración de nitratos en masas de agua superficiales mediante modelos de aprendizaje automático. Aprovechando los métodos de selección de características y los algoritmos de inteligencia artificial, incluidos los algoritmos random forest (RF) y eXtreme Gradient Boosting (XGBoost), el estudio logró una gran precisión en la predicción de la concentración de nitratos. Estos modelos analizaron 19 variables de entrada, que abarcan factores ecológicos, hidrológicos y ambientales, junto con datos de concentración de nitratos procedentes de estaciones de aforo de la calidad de las aguas superficiales. En particular, la investigación destacó que la localización desempeña un papel dominante, explicando el 87% de la variabilidad de los nitratos en relación con la concentración de nitrógeno y fósforo. Esta investigación destacó el potencial del aprendizaje automático en la predicción de la calidad del agua y la evaluación de riesgos.

Este estudio contribuye significativamente a la comprensión y gestión de la contaminación del agua en la DHJ. En la primera fase se caracterizan las fuentes de nutrientes, abarcando el uso del suelo, la agricultura, la urbanización y los procesos hidrológicos, lo cual permite determinar los principales impulsores de la contaminación del agua. Mediante la integración de escenarios de cambio climático en modelos hidrológicos, se evaluó cómo los futuros patrones de temperatura y precipitación podrían afectar a las concentraciones de nutrientes. Además, la investigación evaluó múltiples escenarios de reducción de la contaminación para mantener una buena calidad del agua, una herramienta crucial para los gestores de los sistemas de recursos hídricos. Una novedosa aplicación de algoritmos de aprendizaje automático mejoró la precisión de la simulación de las concentraciones de nitratos, la dinámica espacial y temporal permitiendo comprender mejor los focos de contaminación y las estrategias de mitigación. En última instancia, este estudio proporciona un apoyo esencial para la toma de decisiones informadas en la gestión sostenible del agua y el control de la contaminación en la región.

Resum

La contaminació de l'aigua representa un desafiament ambiental crític a nivell global i a la Unió Europea (UE), particularment a la regió mediterrània d'Espanya. El creixement poblacional, la demanda creixent d'aliments i combustibles, juntament amb el canvi climàtic, intensifiquen la contaminació per nutrients en els cossos d'aigua. Aquesta contaminació amenaça la qualitat de l'aigua i els ecosistemes aquàtics, així com la salut humana. La complexitat de les vies de transport de nutrients fa que el seu monitoratge i mitigació siguin complicats. Es requereixen models integrals que vinculin processos i relacions de causa i efecte per a controlar eficaçment la contaminació. A més, el canvi climàtic impacta significativament la dinàmica de la contaminació per nutrients, la qual cosa subratlla la necessitat d'estratègies d'adaptació.

A la regió mediterrània, com la Demarcació Hidrogràfica del Xúquer (DHJ), la interacció entre aigua superficial i subterrània és clau, però els models tradicionals presenten limitacions. Aquesta tesi aborda aquests desafiaments en caracteritzar la contribució de nutrients a les masses d'aigua superficials de la DHJ, avaluar mesures de reducció de la contaminació, considerant el canvi climàtic a llarg termini i aplicar tècniques d'aprenentatge supervisat per a predir la concentració de nitrats. L'acoblament de models hidrològics i de qualitat de l'aigua, juntament amb l'aprenentatge automàtic, ofereix una comprensió profunda i valuosa dels factors darrere de la contaminació per nutrients i proporciona una base sòlida per a la presa de decisions i la gestió sostenible de l'aigua en la DHJ i regions similars. Aquesta tesi va ser estructurada com un compendi de tres articles que abasten aquests desafiaments.

El primer article aprofundeix en la complexa interacció entre les aigües superficials i les subterrànies en les conques de la DHJ, centrant-se en la dinàmica de la contaminació per nitrats. Per a això s'acoblo el model de simulació hidrològica PATRICAL i de qualitat de l'aigua RREA, l'estudi explora l'impacte de les pressions antròpiques i les interaccions ric-aquífer sobre l'estat dels nitrats en les aigües superficials. Els resultats mostren una correlació lineal directa entre les concentracions de nitrats en rius i aquífers al llarg de l'eix principal dels rius Xúquer i Túria, la qual cosa destaca el paper fonamental de les aportacions d'aigua subterrània en la contribució als nivells de nitrats dels rius. A més, l'estudi identifica regions aigües avall amb activitats agrícoles i urbanes intensificades com a focus de contaminació per nitrats. Aquesta recerca no sols permet identificar les fonts de contaminació, sinó que també ofereix un mitjà per a preveure la concentració de nitrats i avaluar l'eficàcia de les mesures de prevenció de la contaminació.

El segon article aborda la vulnerabilitat de la qualitat de les aigües superficials al canvi climàtic i escenaris de reducció de la contaminació difusa i puntual en les conques de la DHJ a llarg termini. En una regió en la qual les concentracions de nutrients són especialment preocupants, l'estudi investiga com afecten les condicions climàtiques canviants, inclòs l'augment de la temperatura i l'alteració dels règims de precipitacions, als nivells de nitrat, amoni, fòsfor i demanda biològica d'oxigen (DBO₅). Els resultats indiquen que, en els escenaris de canvi climàtic, s'espera que augmentin significativament les masses d'aigua amb un mal estat d'amoni, fòsfor i DBO₅, i en menor proporció les masses en mal estat de nitrats. En concret, les concentracions mitjanes d'amoni i fòsfor podrien duplicar-se durant els mesos de baix cabal. Per a mantenir la qualitat actual de l'aigua, es requereixen reduccions substancials d'almenys el 25% de la contaminació difusa per nitrats i del 50% de les càrregues puntuals d'amoni, fòsfor i DBO₅. Aquesta recerca destaca la importància d'estratègies de gestió de la qualitat de l'aigua.

El tercer article presenta un enfocament innovador per a simular la concentració de nitrats en masses d'aigua superficials mitjançant models d'aprenentatge automàtic. Aprofitant els mètodes de selecció de característiques i els algorismes d'intel·ligència artificial, inclosos els algorismes random forest (RF) i extremi Gradient Boosting (XGBoost), l'estudi va aconseguir una gran precisió en la predicció de la concentració de nitrats. Aquests models van analitzar 19 variables d'entrada, que abasten factors ecològics, hidrològics i ambientals, juntament amb dades de concentració de nitrats procedents d'estacions d'aforament de la qualitat de les aigües superficials. En particular, la recerca destaca que la localització exerceix un paper dominant, explicant el 87% de la variabilitat dels nitrats en relació amb la concentració de nitrogen i fòsfor. Aquesta recerca destaca el potencial de l'aprenentatge automàtic en la predicció de la qualitat de l'aigua i l'avaluació de riscos.

Aquest estudi contribueix significativament a la comprensió i gestió de la contaminació de l'aigua en la DHJ. En la primera fase es caracteritzen les fonts de nutrients, abastant l'ús del sòl, l'agricultura, la urbanització i els processos hidrològics, la qual cosa permet determinar els principals impulsors de la contaminació de l'aigua. Mitjançant la integració d'escenaris de canvi climàtic en models hidrològics, s'avalua com els futurs patrons de temperatura i precipitació podrien afectar les concentracions de nutrients, millorant la nostra capacitat per a planificar l'evolució dels recursos hídrics. A més, la recerca avalua múltiples escenaris de reducció de la contaminació per a mantenir una bona qualitat de l'aigua, una eina crucial per als responsables polítics. Una nova aplicació d'algorismes d'aprenentatge automàtic millora la precisió de la simulació de les concentracions de nitrats, la dinàmica espacial i temporal permetent comprendre millor els focus de contaminació i les estratègies de mitigació. En última instància, aquest estudi proporciona un suport essencial per a la presa de decisions informades en la gestió sostenible de l'aigua i el control de la contaminació a la regió.

Abstract

Water pollution poses a critical environmental challenge globally and in the European Union (EU), particularly in the Mediterranean region of Spain. Population growth, increasing demand for food and fuels, coupled with climate change, intensify nutrient pollution in water bodies. This pollution threatens water quality, aquatic ecosystems, and human health. The complexity of nutrient transport pathways makes monitoring and mitigation challenging. Comprehensive models that link processes and cause-and-effect relationships are required to effectively control pollution. Furthermore, climate change significantly impacts nutrient pollution dynamics, highlighting the need for adaptation strategies.

In the Mediterranean region, such as the Júcar River Basin District (RBD), the interaction between surface and groundwater is crucial, but traditional models have limitations. This thesis addresses these challenges by characterising the contribution of nutrients to surface waters in the Júcar RBD, evaluating pollution reduction measures considering long-term climate change, and applying supervised learning techniques to predict nitrate concentrations. The coupling of hydrological and water quality models, along with machine learning, provides a deep and valuable understanding of the factors behind nutrient pollution and establishes a solid foundation for decision-making and sustainable water management in the Júcar RBD and similar regions. This thesis is structured as a compendium of three articles that encompass these challenges.

The first article delves into the complex interaction between surface and groundwater in the Júcar RBD basins, focusing on nitrate pollution dynamics. By coupling the PATRICAL hydrological simulation model with the RREA water quality model, the study explores the impact of anthropogenic pressures and river-aquifer interactions on nitrate levels in surface waters. The results reveal a direct linear correlation between nitrate concentrations in rivers and aquifers along the main axes of the Júcar and Turia rivers, highlighting the fundamental role of groundwater contributions to river nitrate levels. Additionally, the study identifies downstream regions with intensified agricultural and urban activities as nitrate pollution hotspots. This research not only identifies pollution sources but also offers a means to predict nitrate concentrations and assess the effectiveness of pollution prevention measures.

The second article addresses the vulnerability of surface water quality to climate change and long-term diffuse and point source pollution reduction scenarios in the Júcar RBD basins. In a region where nutrient concentrations are of particular concern, the study investigates how changing climatic conditions, including rising temperatures and altered precipitation patterns, affect nitrate, ammonium, phosphorus, and biochemical oxygen demand (BOD₅) levels. The results indicate that under climate change scenarios, significantly more water bodies are expected to be in poor condition for ammonium, phosphorus, and BOD₅, and to a lesser extent, nitrate. Specifically, average concentrations of ammonium and phosphorus could double during low-flow months. To maintain current water quality, substantial reductions of at least 25% in diffuse nitrate pollution and 50% in point source loads of ammonium, phosphorus, and BOD₅ are required. This research underscores the importance of water quality management strategies.

The third article introduces an innovative approach to simulate nitrate concentrations in surface water bodies using machine learning models. Leveraging feature selection methods and artificial intelligence algorithms, including random forest (RF) and eXtreme Gradient Boosting

(XGBoost), the study achieved high precision in predicting nitrate concentrations. These models analysed 19 input variables spanning ecological, hydrological, and environmental factors, along with nitrate concentration data from surface water quality gauging stations. In particular, the research highlighted the dominant role of location, explaining 87% of nitrate variability in relation to nitrogen and phosphorus concentration. This research showcased the potential of machine learning in water quality prediction and risk assessment.

This study significantly contributes to understanding and managing water pollution in the Júcar RBD. In the first phase, nutrient sources are characterised, including land use, agriculture, urbanisation, and hydrological processes, enabling the determination of key drivers of water pollution. By integrating climate change scenarios into hydrological models, we evaluated how future temperature and precipitation patterns could affect nutrient concentrations, enhancing our ability to plan water resource evolution. Furthermore, the research evaluated multiple pollution reduction scenarios to maintain good water quality, a crucial tool for policymakers. A novel application of machine learning algorithms improved the accuracy of nitrate concentration simulations, spatial and temporal dynamics, enabling a better understanding of pollution hotspots and mitigation strategies. Ultimately, this study provides essential support for informed decision-making in sustainable water management and pollution control in the region.

Índice

Resumen.....	i
Resum.....	iii
Abstract	v
Índice.....	vii
Lista de figuras	ix
Lista de tablas.....	xi
1. Introducción	1
1.1 Motivación y objetivos	2
1.2 Revisión del estado del arte	7
1.2.1Contaminación del agua superficial por nutrientes	7
1.2.2Factores que afectan la calidad del agua en una cuenca	8
1.2.3El cambio climático y la calidad del agua	12
1.2.4Modelación hidrológica y de la calidad del agua	13
1.2.5Modelos de aprendizaje automático en la simulación de la calidad del agua....	19
1.3 Zona de estudio.....	24
1.4 Metodología	29
2. Artículo 1. Modelación integrada de aguas superficiales y subterráneas para la determinación de la concentración de nitratos en la Confederación Hidrográfica del Júcar.....	32
2.1 Resumen.....	33
2.2 Integrated surface-groundwater modelling of nitrate concentration in Mediterranean rivers, the Júcar River Basin District, Spain (versión de autor)	35
3. Artículo 2. Efecto del cambio climático en la calidad del agua de la Confederación Hidrográfica del Júcar y alternativas para mejorar su estado.....	69
3.1 Resumen.....	70
3.2 Effect of climate change on the water quality of Mediterranean rivers and alternatives to improve its status (versión de autor).....	73
4. Artículo 3. Modelos de aprendizaje automático para predecir la concentración de nitratos en una cuenca fluvial.....	115
4.1 Resumen.....	116
4.2 Machine learning models to predict nitrate concentration in a river basin (versión de autor)	118
5. Discusión de resultados.....	158

5.1	Modelización de la contaminación en las masas de agua superficiales de la DHJ	159
5.1.1	Cargas difusas y puntuales	159
5.1.2	Desempeño del modelo en la clasificación del estado de los contaminantes..	160
5.1.3	Variación espacial de la concentración de contaminantes a lo largo del eje de los ríos principales de la DHJ.....	164
5.1.4	Variación estacional de la concentración de contaminantes.....	172
5.2	Efecto del cambio climático en el estado de las masas de agua superficiales de la DHJ	174
5.3	Efectos a largo plazo de la reducción de la contaminación difusa y puntual en el estado de contaminantes de las masas de agua superficiales.....	178
5.4	Predicción de la concentración de nitratos utilizando herramientas de aprendizaje supervisado y selección de características.....	181
6.	Conclusiones.....	184
6.1	Contribuciones originales de la tesis.....	187
6.2	Líneas futuras de investigación	188
7.	Referencias.....	190

Lista de figuras

Figura 1. Factores que afectan la calidad del agua superficial. Fuente propia	9
Figura 2. Acople modelos PATRICAL y RREA	16
Figura 3. Esquema general del modelo PATRICAL	17
Figura 4. Esquema general de RREA.....	19
Figura 5. Flujo de trabajo de los modelos de aprendizaje automático	19
Figura 6. Flujo de trabajo del algoritmo Random Forest.	21
Figura 7. Flujo de trabajo del algoritmo XGBoost.	22
Figura 8. Red hidrográfica y localización de las estaciones de control de calidad de agua superficial de la Demarcación Hidrográfica del Júcar.	25
Figura 9. (a) Localización de las presiones por contaminación difusa y puntual en la Demarcación Hidrográfica del Júcar y (b) tratamientos de depuración.	26
Figura 10. Variación en la concentración de nitratos, fosforo, amonio y DBO ₅ en el agua superficial por sistemas de explotación en la Demarcación Hidrográfica del Júcar en el periodo 1990-2022. Fuente propia.....	28
Figura 11. Variables de entrada y acople de los modelos PATRICAL y RREA. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).....	34
Figura 12. Esquema metodológico para evaluar el efecto del cambio climático en los contaminantes en las masas de agua superficiales de la DHJ en un futuro lejano. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).....	71
Figura 13.. Esquema metodológico para la determinación de la concentración de nitratos usando modelos de inteligencia artificial y métodos de selección de características. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2022b).....	117
Figura 14. Masas de agua en buen o mal estado para nitrato, amonio, fósforo y DBO ₅ en la serie de datos observados y simulados para el periodo 1990-2018. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).	161
Figura 15. Medidas de rendimiento del acoplamiento de los modelos (ACC: Precisión; SR: Ratio de Éxito; SP: Especificidad) Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).....	162
Figura 16. Resultados de la matriz de confusión y carga difusa de nitratos y puntuales por contaminantes (NE: No evaluado).	163
Figura 17. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Mijares de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.....	165
Figura 18. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Palancia de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.....	166

Figura 19. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Turia de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.....	167
Figura 20. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Júcar de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.....	168
Figura 21. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Serpis de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.....	170
Figura 22. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Vinalopó de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.....	171
Figura 23. Variación estacional de la concentración de contaminantes en la cuenca baja de los principales ríos de la Demarcación Hidrográfica del Júcar.	173
Figura 24. Porcentaje de cambio de la carga de nitratos en un futuro lejano (2070-2100, RCP8.5) por sistema de explotación.	175
Figura 25. Estado de los contaminantes en la línea base y en un futuro lejano (2070-2100, RCP8.5) en la DHJ. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).	176
Figura 26. Efectos de diferentes escenarios de reducción de la contaminación difusa y puntual en el futuro lejano (2070-2100, RCP8.5) sobre el estado de contaminantes de las masas de agua superficial de la DHJ. La columna CC_100 incluye toda la carga generada por contaminación puntual (P) y difusa (D), los escenarios de reducción se muestran al lado derecho de la línea azul correspondiendo al 75%, 50%, 25% y 0% de cargas. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).	179
Figura 27. Componentes de KGEM para evaluar la simulación de la concentración de nitratos mediante los algoritmos RF (a) y XGBoost (b). Función de densidad de probabilidad de los residuos para la predicción de la concentración de nitratos mediante los algoritmos RF (c) y XGBoost (d) en la etapa de validación (r = coeficiente de correlación; β = ratio de sesgo; γ = ratio de los coeficientes de variación; KGEM= Eficiencia de Kling-Gupta modificada). Modificado de Dorado-Guerra et al. (2022).	183

Lista de tablas

Tabla 1. Modelos usados para la simulación de la calidad del agua.....	14
Tabla 2.Principales aspectos de la metodología de los tres artículos.....	31
Tabla 3. Carga por contaminación difusa y puntual de nutrientes y DBO5 por sistemas de explotación en la DHJ.....	159
Tabla 4. Grupos de entradas de variables a los algoritmos basados en el coeficiente de Pearson, la información mutua y el algoritmo BorutaShap (DNR: distancia desde el nacimiento del río; CD: contaminación difusa; OD: oxígeno disuelto; SS: solidos solubles). Modificado de Dorado-Guerra et al. (2022).	181

1. Introducción

1.1 Motivación y objetivos

La contaminación del agua debido a las actividades antropogénicas plantea un importante desafío ambiental, tanto a nivel global como dentro de la Unión Europea (UE) (EEA, 2018; Poikane et al., 2019). A pesar de la implementación de diversas regulaciones, un porcentaje considerable de las masas de agua superficial en la UE enfrentan presiones de contaminación difusa y puntual (EEA, 2018). La intensificación de la agricultura y las zonas urbanas, impulsada por el crecimiento de la población, la creciente demanda de alimentos y combustible, y el cambio climático, son considerados motores de la contaminación por nutrientes en los cuerpos de agua (Carvalho et al., 2019; Vigiak et al., 2021). En particular, la región mediterránea en España se destaca como una de las áreas más vulnerables a la contaminación por nutrientes debido a sus limitados recursos hídricos y significativas actividades agrícolas y urbanas. La combinación de factores climáticos, prácticas agrícolas intensivas y zonas urbanas concentradas en esta región contribuyen a la vulnerabilidad de los recursos hídricos a la contaminación por nutrientes (Serrano et al., 2020; Estrela-Segrelles et al., 2021).

Los niveles excesivos de nutrientes pueden conducir a la eutrofización, un proceso en el que el crecimiento excesivo de plantas agota los niveles de oxígeno en el agua, causando daños a los organismos acuáticos y alterando el equilibrio de los ecosistemas acuáticos (FAO and IWMI, 2018). Además, la contaminación de los recursos hídricos con nutrientes puede tener efectos adversos para la salud humana, ya que la ingesta excesiva de nutrientes a través del agua potable puede provocar efectos nocivos para la salud (Shi et al., 2020).

Los nutrientes se transportan a través de diversas vías, como escorrentía y percolación, lo que dificulta su monitoreo y mitigación de manera efectiva (Bouraoui and Grizzetti, 2014). En consecuencia, existe la necesidad de modelos integrales que integren múltiples procesos, establezcan relaciones de causa-efecto e identifiquen áreas críticas para el control de la contaminación. Estos modelos pueden ayudar a comprender la compleja dinámica de la contaminación difusa, predecir sus impactos y formular estrategias dirigidas a minimizar la contaminación y lograr una gestión sostenible del agua (Malagó et al., 2017; Konečná et al. 2019).

El cambio climático es un factor importante que influye en la dinámica de la contaminación por nutrientes en las masas de agua (Huang et al., 2022; Yuan et al., 2023). Los cambios en el régimen de precipitación y temperatura pueden afectar el transporte de nutrientes, su acumulación, y la dinámica en general del impacto de los nutrientes en los ecosistemas acuáticos (Trang et al., 2017; Whitehead et al., 2019). Comprender las interacciones entre el cambio climático y la contaminación por nutrientes es crucial para desarrollar estrategias eficaces que mitiguen los efectos adversos sobre la calidad del agua. Las herramientas de modelización predictiva y el análisis de escenarios pueden ayudar a evaluar los posibles efectos del cambio climático en la contaminación por nutrientes y orientar los procesos de toma de decisiones (Oduor et al., 2023; Vagheei et al., 2023).

Por otra parte, en las regiones mediterráneas el acoplamiento de modelos de agua superficial y subterránea es fundamental para la planificación y gestión de la contaminación del agua, las interacciones acuífero-río impactan significativamente la calidad del agua (Pérez-Martín et al., 2016). Sin embargo, los enfoques de modelación tradicionales presentan

limitaciones en cuanto a la vinculación espacial y temporal de los datos de entrada y salida, así como una labor dispendiosa de actualización y ajuste de datos. Los modelos de aprendizaje automático han surgido como herramientas prometedoras para la simulación de la calidad del agua. Ya que, estos pueden capturar relaciones entre las variables de entrada y salida, ofreciendo así un enfoque holístico para analizar variables ecológicas, hidrológicas y ambientales que influyen en la calidad del agua (Tyrallis et al., 2019; Zhu et al., 2022).

Para abordar los retos expuestos anteriormente, esta tesis tiene como objetivo caracterizar la contribución de nutrientes a las masas de agua superficiales de la Demarcación Hidrográfica del Júcar (DHJ), la evaluación de medidas de reducción de la contaminación difusa y puntual teniendo en cuenta los efectos del cambio climático a largo plazo, y la aplicación de técnicas de aprendizaje supervisado para la simulación de la concentración de nutrientes. Para alcanzar este objetivo, esta investigación realizó el acople del modelo PATRICAL (Precipitación aportación en Tramos de Red Integrados con Calidad del Agua; Pérez-Martín et al., 2014), que simula el ciclo hidrológico en la componente superficial y subterránea teniendo en cuenta las relaciones río-acuífero, y el modelo RREA (Respuesta Rápida al Estado Ambiente; Paredes-Arquiola, 2021), el cual estima el efecto de las presiones en la concentración de nutrientes en las masas de agua superficial teniendo en cuenta las alteraciones de flujo. El acople de los dos modelos se lleva a cabo para integrar aspectos del comportamiento hidrológico de las cuencas, la interacción río-acuífero y la evaluación de la calidad del agua, teniendo en cuenta las modificaciones de flujo realizadas por los embalses, y las demandas de agua. A parte del acople de estos dos modelos, también se utilizaron algoritmos de aprendizaje supervisado para la predicción de la concentración de nitratos como Random Forest (RF), el cual crea grupos de árboles aleatorios para la toma de decisiones, y el algoritmo eXtreme Gradient Boosting (XGBoost), el cual también se basa en árboles de decisión, tiene un refuerzo de gradientes y requiere el uso de métodos de optimización. Estos algoritmos son adecuados para captar interacciones complejas y relaciones no lineales dentro del conjunto de datos, lo que permite simulaciones precisas de la concentración de nitratos. Además, se utilizaron algoritmos de selección de características para identificar las variables más influyentes en la predicción de la concentración de nitratos. Estos algoritmos ayudan a reducir la dimensionalidad y a seleccionar las características más relevantes del conjunto de datos. Al seleccionar las variables clave, los modelos pueden centrarse en las entradas más informativas y mejorar la precisión de las simulaciones. En general, la aplicación de algoritmos de aprendizaje automático y selección de características para simular la concentración de nitratos presenta un enfoque novedoso y potente para comprender y predecir la calidad del agua.

Las características físicas de las cuencas, la red hidrográfica, los índices ecológicos, los valores observados de la concentración de nutrientes y caudales, se obtuvieron de las bases de datos del Sistema de Información del Agua de la Confederación Hidrográfica del Júcar (SIA Júcar). El uso del suelo, el mapa de geología, el modelo digital de elevación y otros datos requeridos para el estudio, fueron tomados de fuentes de dominio público, estos son detallados más adelante en la sección de fuente de los datos de cada capítulo.

Los resultados de la tesis sirven para conocer: cómo contribuyen los distintos usos del suelo y las prácticas agrícolas a la contaminación por nutrientes de las masas de agua superficiales de la DHJ; como la transferencia de nitratos desde el acuífero hacia el río afecta la concentración de nitratos en el agua superficial; cuáles son los patrones espaciales y temporales del estado de nutrientes en las masas de agua superficiales de la DHJ y cómo influye el cambio climático en estos patrones; cuánto se debe reducir la contaminación difusa y puntual actual, para disminuir los efectos a largo plazo del cambio climático en el estado de nutrientes de las masas de agua de la DHJ; por último, como el uso de herramientas de aprendizaje supervisado y selección de características es útil para la predicción de la concentración de nitratos.

Para alcanzar el objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

1. Realizar un análisis del estado del arte en el que se describen el estado de la contaminación por nutrientes en la UE, los factores que intervienen en la calidad del agua en una cuenca y se detalla los procesos que más influyen en la DHJ. Se describen los modelos hidrológicos y de calidad del agua, haciendo énfasis en PATRICAL Y RREA. Además, se revisan los algoritmos de aprendizaje supervisado más usados en la modelación de nutrientes y el efecto del cambio climático en la calidad del agua.

2. Determinar las principales fuentes de entrada de nutrientes en las masas de agua superficiales de la DHJ mediante un análisis del uso del suelo, las actividades agrícolas y urbanas, y los procesos hidrológicos. Para alcanzar este objetivo se recopiló información sobre el uso del suelo, incluidas las actividades agrícolas, el desarrollo urbano, y el uso natural del suelo dentro de la cuenca. Los excesos de nitrógeno debidos a la agricultura, los tipos de cultivos, los métodos de riego, los vertidos puntuales (volumen, localización, concentración del nutriente), tratamiento de purificación de las plantas depuradoras, el número de habitantes equivalentes por población, el caudal y la concentración de nutrientes fueron tomados de fuentes públicas, principalmente de SIA Júcar. Se examinaron los procesos hidrológicos, entre ellos la relación río-acuífero, para determinar las vías a través de las cuales se transportan los nutrientes. Se emplearon técnicas de modelación hidrológica con el acople de los modelos hidrológicos y de calidad del agua, con datos observados y validados, para simular y comprender la dinámica del estado de nutrientes en las masas de agua superficial de la cuenca. Mediante este análisis de las prácticas de uso del suelo, las actividades agrícolas y los procesos hidrológicos, la investigación pretende identificar las principales fuentes y vías de entrada de nutrientes en las masas de agua superficiales de la DHJ. Los resultados proporcionaron información valiosa sobre los principales factores que contribuyen a la contaminación por nutrientes y son una guía para el desarrollo de estrategias eficaces para mitigar las cargas de nutrientes, mejorando así la calidad del agua en la DHJ.

3. Investigar los patrones espaciales y temporales del estado de los nutrientes en las masas de agua superficiales en la DHJ y evaluar cómo estos patrones se ven influidos por el cambio climático utilizando datos de seguimiento a largo plazo y proyecciones climáticas. Tomando como línea base el análisis sobre la concentración de nutrientes, las fuentes de contaminación difusa y puntual y las relaciones hidrometeorológicas de la cuenca obtenidas en el objetivo 2, se

incorporó un escenario climático regionalizado a largo plazo siguiendo una Senda de Concentración Representativa (RCP8.5, por sus siglas en inglés). Las variaciones de temperatura y precipitación fueron incluidas en los modelos hidrológicos y de calidad del agua, simulando el efecto del cambio climático en las cargas de nutrientes y el transporte. Además, se relacionó el caudal y la concentración de nutrientes en la línea base (periodo 1990-2018) y bajo los efectos del cambio climático, para comprender las variaciones en los patrones bajo el escenario esperado.

4. Evaluar escenarios de reducción de la contaminación difusa y puntual para alcanzar el buen estado de nutrientes de las masas de agua, teniendo en cuenta las proyecciones de cambio climático a largo plazo. Este objetivo se centra en evaluar el efecto en el número de masas que alcanzarían un buen estado bajo diferentes escenarios de reducción de la contaminación difusa y puntual en el contexto de las previsiones climáticas a largo plazo y así identificar donde focalizar las estrategias a implementar según el tipo de nutriente.

5. Aplicar algoritmos de aprendizaje automático y de selección de características para simular la concentración de nitratos. El primer paso para lograr este objetivo consistió en recopilar las bases de datos de variables relevantes, como la concentración de nitratos y los factores hidrológicos, ecológicos y medioambientales que influyen en la calidad del agua. Este conjunto de datos sirvió de base para entrenar y validar los modelos de aprendizaje automático. A continuación, se emplearon algoritmos de selección de características para identificar las variables más influyentes en la predicción de la concentración de nitratos. Para construir los modelos predictivos se utilizaron los algoritmos RF y XGBoost. El conjunto de datos se dividió en subconjuntos de entrenamiento y validación, con una parte de los datos reservada para la validación y prueba del modelo. Los modelos entrenados se utilizaron para simular la concentración de nitratos en las masas de agua, introduciendo las características seleccionadas en diferentes escalas espaciales y temporales. Las simulaciones proporcionaron información valiosa sobre la distribución espacial y la dinámica temporal de la contaminación por nitratos, lo que ayudó a identificar los focos de contaminación y las posibles estrategias de mitigación. Aprovechando las capacidades de los algoritmos de aprendizaje automático y de selección de características, esta investigación pretende aportar información valiosa sobre los factores que impulsan la contaminación por nitratos y apoyar la toma de decisiones eficaces para la gestión de los recursos hídricos y los esfuerzos de control de la contaminación.

En el documento se desarrollan los anteriores objetivos del siguiente modo:

- En el capítulo 1 se introduce el problema a abordar, se presentan las preguntas de investigación, el objetivo general, los objetivos específicos y se describe la estructura de la tesis doctoral. También se aborda el estado del arte correspondiente al primer objetivo específico.
- En el capítulo 2 se presenta el uso de la modelación integrada para simular la concentración de nitratos en la DHJ, los resultados de este capítulo corresponden al segundo objetivo específico. Realizando un análisis integrado de las principales fuentes de contaminación por nitratos se encontró que la concentración de nitratos en las masas de agua superficiales tiene una correlación lineal con la concentración de nitración de nitratos en los acuíferos en el eje principal de los ríos Júcar y Turia. El 99% de la carga de nitratos es generado por la contaminación difusa y también se estimó la carga de nitratos que es descarga al mar Mediterráneo.

- En el capítulo 3 se describen los efectos del cambio climático sobre el estado de nutrientes de las masas de agua y los escenarios de reducción de la contaminación difusa y puntual para mejorar el estado de nutrientes de las masas de agua superficiales. Los resultados de este capítulo corresponden al segundo, tercer, y cuarto objetivos específicos. De acuerdo con el escenario de cambio climático utilizado, se espera que las masas de agua con un estado deficiente de nitratos, amonio, fósforo y DBO₅ aumenten en el futuro. Además, las concentraciones medias de amonio y fósforo pueden duplicarse en los meses con caudales bajos. Se requieren medidas adicionales para mantener el estado actual de las masas de agua, y es necesario reducir al menos el 25% de la contaminación difusa por nitratos y el 50% de las cargas puntuales de amonio, fósforo y DBO₅.
- En el capítulo 4 se presenta el uso de modelos de aprendizaje automático para predecir la concentración de nitratos en la cuenca del Río Júcar, los resultados de este capítulo corresponden al objetivo específico 5. Los algoritmos utilizados predijeron la concentración de nitrato en aguas superficiales con gran precisión sin utilizar condiciones o parámetros de entrada, y permitieron observar diferentes relaciones entre las variables causantes de la contaminación. De este modo, es posible identificar y delimitar zonas con riesgo espacial de contaminación y enfoques para aplicar soluciones.
- En el capítulo 5 se presentan la discusión y resultados principales de la tesis doctoral. En la primera sección se muestra la caracterización de las fuentes y cargas de contaminantes en los sistemas de explotación de la DHJ, el desempeño del acople de los modelos en la modelización del estado de los contaminantes y su variación espacial y estacional. La segunda sección está dedicada a los resultados obtenidos después de incorporar en los modelos las variaciones de temperatura y precipitación a largo plazo. En la tercera sección se abordan diferentes escenarios de reducción de la carga puntual y difusa y su efecto en el estado de las masas de agua. Por último, se presentan los resultados obtenidos de aplicar diferentes métodos de selección de características y algoritmos de aprendizaje supervisado en la predicción de la concentración de nitratos.
- En el capítulo 6 se presentan las conclusiones, resaltando los resultados originales de la tesis y se proponen distintas líneas de futuras investigaciones.
- En el capítulo 7 se lista las referencias bibliográficas usadas para realizar esta tesis doctoral.

1.2 Revisión del estado del arte

1.2.1 Contaminación del agua superficial por nutrientes

Los nutrientes son una parte fundamental del estado físico-químico de las masas de agua y, por lo tanto, son muy importantes para los ecosistemas acuáticos y la salud humana (Carvalho et al., 2019). El impacto de las actividades antropogénicas, como la agricultura, la urbanización y los procesos industriales, ha provocado un aumento de las cargas y concentraciones de nutrientes en las aguas superficiales (Panagopoulos et al., 2011; Sinha et al., 2019). El aumento de la concentración de nutrientes es mayor en las regiones industrializadas y de agricultura intensiva de todo el mundo. Las consecuencias de la contaminación por nutrientes incluyen la degradación de la estructura y el funcionamiento de los ecosistemas, así como la aparición de floraciones de algas nocivas tanto en aguas dulces como marinas (Hilton et al., 2006; McDonald et al., 2016; Grizzetti et al., 2019). Según el último informe de la Agencia Europea de Medio Ambiente (EEA, 2018), aproximadamente 60% de las masas de agua de la UE no alcanzan el buen estado ecológico exigido por la Directiva Marco del Agua de la UE, y la contaminación por nutrientes es uno de los principales factores que contribuyen a ello.

Para abordar el problema de la contaminación por nutrientes, se han aplicado medidas reguladoras tanto a escala nacional como internacional. La UE ha publicado varias Directivas, como la Directiva sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (UWWTD, 91/271/EEC), la Directiva sobre nitratos (ND, 91/676/EEC), la Directiva sobre agua potable (DWD, 98/83/EC), la Directiva marco sobre el agua (DMA, 2000/60/EU) y la Directiva marco sobre la estrategia marina (MSFD, 2008/56/EC). Estas Directivas tienen por objeto reducir la contaminación por nutrientes y proteger la calidad del agua en distintos contextos, como las emisiones domésticas, los excedentes de nitratos en zonas sensibles, las zonas de protección del agua potable y las masas de agua terrestres y costeras.

La aplicación de estas directivas ha dado resultados positivos, con reducciones de las emisiones de nutrientes al medio ambiente y a las aguas receptoras (B. Grizzetti et al., 2021; Vigiak et al., 2021). Las políticas dirigidas a las fuentes puntuales, como la prohibición del fósforo en los detergentes y la mejora del tratamiento de las aguas residuales domésticas, han sido más eficaces que las políticas dirigidas a las fuentes difusas (Vigiak et al., 2023). La DMA en sí misma, carece de medidas directas para disminuir las fuentes de contaminación agrícola, mientras que otros regímenes normativos son útiles, pero no lo suficiente (Poikane et al., 2019b; Poikane et al., 2021). Los gestores del agua necesitan la colaboración de los grupos de interés agrarios y/o de los representantes de la política agraria para adoptar medidas más globales (Wiering et al., 2020). A pesar de los progresos realizados, el impacto de estas políticas sobre las concentraciones de nutrientes en las aguas superficiales no ha sido inmediato. El almacenamiento de nutrientes en los suelos y las aportaciones de los acuíferos han retrasado la respuesta de las cuencas fluviales (Petersen et al., 2021). En consecuencia, las concentraciones de nutrientes en las aguas superficiales de la UE siguen superando los umbrales de buen estado ecológico en un porcentaje significativo de estaciones de control (Nikolaidis et al., 2022).

Vigiak et al. (2023) realizaron un estudio para cuantificar las entradas y la concentración de nitrógeno y fosforo en las aguas superficiales de la UE en el periodo 1990-2018. Según los

resultados del estudio, las aportaciones de nitrógeno se han reducido aproximadamente el 6% desde principios de los años noventa hasta la actualidad, produciéndose la mayor parte de la reducción en la primera mitad del periodo. Los fertilizantes minerales representaron la mayor parte (43%) de las aportaciones de nitrógeno, seguidos de los fertilizantes orgánicos (25%). La deposición atmosférica de nitrógeno representó alrededor del 17% de las aportaciones de nitrógeno y experimentó un descenso del 19%. Las fuentes domésticas e industriales aportaron aproximadamente el 6% de las entradas de nitrógeno. En conjunto, las entradas domésticas e industriales disminuyeron un 22%. Se observaron notables diferencias regionales en las tendencias de los aportes de nitrógeno. En la zona del Mar Mediterráneo se observó un descenso del 10% en las entradas de nitrógeno, con reducciones en todas las fuentes excepto en la fertilización orgánica. Las entradas de fósforo, por su parte, mostraron reducciones sustanciales en las dos primeras décadas (1990-2010), disminuyendo un 23%. En el Mediterráneo occidental, la fertilización mineral disminuyó significativamente, y toda la zona del Mediterráneo experimentó un descenso del 22% en las aportaciones de fósforo. En general, la reducción de las cargas de fósforo ha sido más significativa que la de las de nitrógeno, lo que ha alterado la proporción N:P en las aguas receptoras y ha afectado al estado ecológico de los medios fluviales y costeros.

De acuerdo a los resultados encontrados por Vigiak et al. (2023), la reducción de las emisiones de nutrientes ha provocado una disminución de la contaminación por nutrientes en las masas de agua superficiales de la UE en el periodo de estudio, las zonas con concentraciones muy elevadas de nutrientes disminuyeron en un 7% para el nitrógeno y un 5% para el fosforo. Por lo tanto, la proporción de masas de agua que cumple los criterios de buen estado ecológico aumentó para el nitrógeno y el fósforo. En general, el estudio pone de relieve el impacto positivo de la reducción de las emisiones de nutrientes en la mitigación de la contaminación por nutrientes en las masas de agua superficial, pero son necesarios más esfuerzos para alcanzar niveles sostenibles de nutrientes en toda la red de masas de agua superficiales de la UE.

1.2.2 Factores que afectan la calidad del agua en una cuenca

La contaminación por nutrientes, especialmente la procedente de las actividades agrícolas, plantea importantes retos a la calidad del agua en todo el mundo. Comprender los diversos factores que contribuyen a este problema es crucial para una gestión eficaz y estrategias de mitigación. Entre los factores claves que contribuyen a la contaminación por nutrientes, se incluyen las prácticas agrícolas, la escorrentía urbana, las actividades industriales y la influencia del cambio climático (FAO and IWMI, 2018). Un esquema de los factores que afectan la calidad de agua en una cuenca se muestra en la figura 1.

➤ Actividades agrícolas

La presión de la agricultura sobre la calidad del agua es definida como el efecto directo de la expansión y la intensificación agrícola que puede causar un cambio en las características fisicoquímicas del agua (FAO and IWMI, 2018). Las presiones incluyen el aumento de la descarga de nutrientes, agroquímicos, materia orgánica, residuos de medicamentos, sedimentos, patógenos, los cuales entran a los cuerpos de agua a través de la escorrentía o percolación (Evans et al., 2019). El control de la difusión de contaminantes provenientes de la agricultura es

una urgencia ambiental con el fin de proteger el agua (Huang et al., 2014). La intensa actividad humana acelera la degradación de la calidad del agua y afecta la dinámica del carbono orgánico en suelos (Huang et al., 2014). La calidad de agua alrededor del mundo cada vez va empeorando considerándose una amenaza para la salud humana, el medioambiente y el desarrollo sostenible.

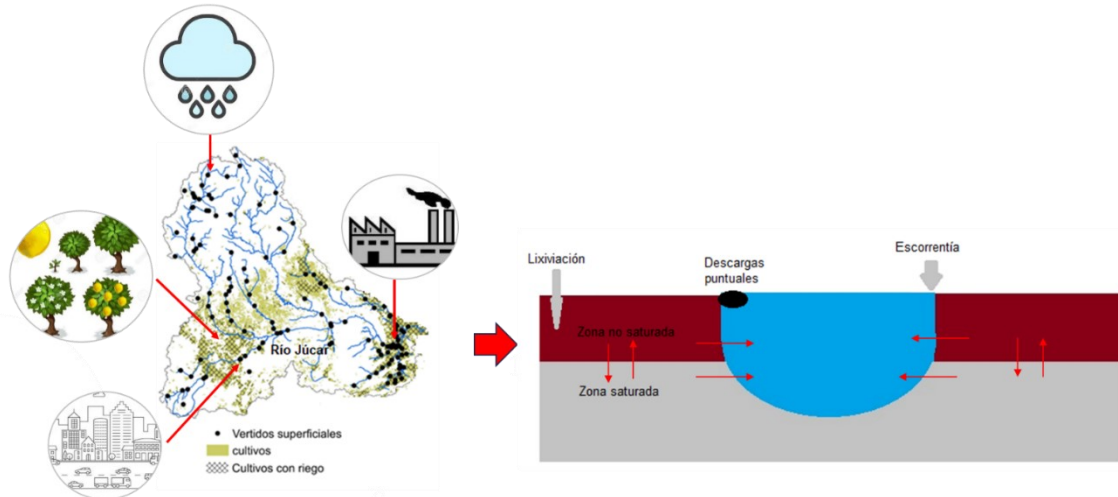


Figura 1. Factores que afectan la calidad del agua superficial. Fuente propia

Esta gran contribución de la agricultura como fuente de contaminación puede ser atribuida a varios factores incluyendo el crecimiento de la población, altas demandas de comida y combustibles, cambio climático, entre otros. Estos factores han impulsado cambios en la agricultura como la intensificación, expansión del área agrícola y zonas con riego, aumento en la aplicación de fertilizantes y agroquímicos (FAO and IWMI, 2018). Por otro lado, la ganadería es una de las mayores fuentes de contaminación de nitratos, cada vez hay más conciencia de los impactos de heces fecales del ganado sobre la calidad de agua y salud pública (Harrison et al., 2019).

Cuando los nutrientes se acumulan en el suelo, entran a los cuerpos de agua a través de la escorrentía o percolación, siendo la hidrología el medio por el cual se mueven estos compuestos hasta ser vistos como un contaminante (Cresswell, 2004). El agua de lluvia o de riego puede arrastrar los nutrientes desde la superficie del suelo hasta los arroyos, ríos y lagos cercanos. Esta escorrentía transporta nutrientes que pueden provocar la eutrofización, un proceso en el que el exceso de nutrientes estimula el crecimiento excesivo de plantas y algas en las masas de agua (Amin et al., 2021). El crecimiento acelerado de las algas puede reducir los niveles de oxígeno en el agua, causando daños a los peces y otros organismos acuáticos (Grizzetti and Bouraoui., 2006).

La lixiviación es otra vía por la que los nutrientes de los fertilizantes pueden entrar en las masas de agua. El exceso de nutrientes puede filtrarse por el suelo y llegar a las aguas subterráneas. Desde allí, pueden ser transportados a masas de agua superficiales cercanas, como lagos y ríos, a través de acuíferos subterráneos (Reading et al., 2019). Esta forma de transporte de nutrientes es motivo de gran preocupación, ya que puede provocar una contaminación a largo plazo de los recursos hídricos. El transporte de nutrientes en el agua se ve influenciado por la relación agua superficial y agua subterránea ya que esta interacción forma el vínculo entre las actividades terrestres y los ecosistemas acuáticos (Harvey, Judson W., Gooseff., 2015; McLachlan et al., 2017; Conant et al., 2019).

Las explotaciones ganaderas, incluidas las operaciones concentradas de alimentación animal, contribuyen a la contaminación por nutrientes a través de la producción y gestión del estiércol. Este es fuente de nutrientes orgánicos para la agricultura, pero su manejo y eliminación inadecuados pueden provocar importantes problemas medioambientales. Cuando el estiércol se almacena en lagunas al aire libre o se esparce en los campos en cantidades excesivas, los nutrientes del estiércol pueden ser arrastrados por la lluvia o el riego, entrando en las masas de agua cercanas por escorrentía o lixiviación (FAO and IWMI., 2018).

➤ **Actividades urbanas e industriales**

Las zonas urbanas contribuyen en gran medida a la contaminación por nutrientes de las masas de agua a través de diversas vías. Los dos principales contribuyentes son la escorrentía de aguas de lluvia y los efluentes de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) (Massarsky et al., 2015; Efthimiou et al., 2018).

Los efluentes de las EDAR constituyen una fuente importante de contaminantes entre los factores de estrés, sobre todo en zonas densamente pobladas (McGrane., 2016; Bolinches et al., 2020). Los requerimientos de operación de las EDAR son definidos por las autoridades competentes del saneamiento de cada población, donde se especifica la concentración de los contaminantes en los efluentes de las EDAR, sin embargo esa concentración puede variar considerablemente en función del nivel de tratamiento de los efluentes (Morris et al., 2017). El tratamiento inicial se centra en los objetos grandes y los sólidos en suspensión. Tras el tratamiento primario, el tratamiento secundario elimina cualquier resto de materia orgánica del efluente, y el tratamiento terciario o avanzado reduce las concentraciones de nutrientes y metales (Carey et al., 2013). Por otro lado, es necesario un esfuerzo económico para reducir la concentración de contaminantes en las EDAR (Hernandez-Sancho et al., 2011).

Las restricciones de concentración estándar en los efluentes de las EDAR pueden provocar que las aguas receptoras se encuentren en mal estado. En esas situaciones, es preferible determinar los límites de concentración de los efluentes en función del estado de las aguas receptoras (Corominas et al., 2013). El volumen de vertido de las EDAR es un factor importante que afecta a las cargas globales de nutrientes. Además, durante los periodos de bajo caudal, las concentraciones de efluentes y los volúmenes de descarga se convierten en una mayor preocupación (Carey et al., 2013). Por otro lado, el uso de agua reutilizada de las EDAR (como el riego de jardines, la recarga de aguas subterráneas y los usos urbanos no potables) también puede contribuir a la exportación de nutrientes de las cuencas urbanas (Radini et al., 2023).

Los paisajes urbanos, con sus superficies impermeables alteran el ciclo natural del agua al impedir que las precipitaciones se infiltren en el suelo. En su lugar, el agua de lluvia escurre rápidamente por estas superficies, acumulando contaminantes por el camino y llevándolos a las masas de agua cercanas (Carey et al., 2013). Los nutrientes, incluidos los fertilizantes y los excrementos de animales domésticos, son algunos de los contaminantes que pueden ser transportados por la escorrentía de las aguas pluviales (Fissore et al., 2012).

➤ Procesos hidrometeorológicos y geomorfológicos

La contribución de los factores hidrometeorológicos y las características geomorfológicas a la contaminación por nutrientes varía en las distintas regiones y ecosistemas (Zou et al., 2022). Varios estudios han reportado que la cantidad, intensidad y frecuencia de las precipitaciones en una región afectan significativamente la calidad de agua de las cuencas (Puczko and Jekatierynczuk-Rudczyk., 2020; Mishra et al., 2021; Fabian et al., 2023). Muchos parámetros físicos y químicos del agua pueden superar los valores críticos, lo que afecta negativamente al ecosistema fluvial. Las precipitaciones intensas pueden provocar un aumento de la escorrentía, la erosión y la movilización de nutrientes desde los campos agrícolas, las zonas urbanas y otras superficies terrestres hacia las masas de agua (Trang et al., 2017). Por otro lado, cuando se presentan periodos de sequía o caudales bajos la concentración de nutrientes, dependiendo de la fuente de contaminación, puede ser menor que en los periodos sin sequía debido a la reducción de diferentes procesos, como la erosión y el transporte de sedimentos y nutrientes a los ríos (Giri et al., 2021). El tiempo de permanencia del agua en un sistema afecta a las oportunidades de los procesos de absorción, transformación y eliminación de nutrientes (Vystavna et al., 2023). Los patrones de flujo, la descarga fluvial y la dinámica de las aguas subterráneas influyen en el transporte y la retención de nutrientes (Rotiroti et al., 2023). En general, las condiciones meteorológicas extremas pueden repercutir en la calidad del agua potable al afectar al rendimiento de las zonas de captación, los embalses, los procesos de tratamiento del agua o la integridad de los sistemas de distribución (Ezzati et al., 2023; Fabian et al., 2023).

Los procesos hidrológicos y de erosión en las cuencas han demostrado tener un papel relevante en las pérdidas de nutrientes en el agua y su distribución temporal, indicando que estas fuerzas también son cruciales para determinar la aplicación adecuada de prácticas de gestión agrícola en diversas regiones geo climáticas (Neal et al., 2010). Las características del suelo, como la textura, el contenido de materia orgánica y la capacidad de retención de nutrientes, influyen en la susceptibilidad de los nutrientes a la lixiviación y la escorrentía (Sinha et al., 2017). Los suelos con alto contenido en arcilla, por ejemplo, tienen un mayor potencial de retención de nutrientes que los suelos arenosos. La pendiente, los patrones de drenaje y la configuración del paisaje afectan al flujo de agua y nutrientes a través del paisaje (Sun et al., 2020). Las pendientes pronunciadas pueden aumentar la erosión y la escorrentía de nutrientes, mientras que las depresiones naturales o los humedales pueden servir como zonas de retención de nutrientes. Las diferentes regiones climáticas presentan patrones distintos de ciclo y disponibilidad de nutrientes (Worqlul et al., 2018).

Identificar los periodos del año en los que se producen las mayores concentraciones de nutrientes desempeña un papel importante en la evaluación de los factores impulsores que causan el exceso de nutrientes en las aguas superficiales. Entre los factores impulsores se encuentran las características de la precipitación, como la intensidad y la variación estacional, así como las características topográficas y del suelo (Panagopoulos et al., 2011). Estos aspectos son especialmente significativos para los países mediterráneos porque existe una distribución desigual de las precipitaciones a lo largo del año y porque los episodios de alta precipitación suelen producirse cuando predominan la topografía árida y los suelos erosivos. Además, la alta precipitación provoca picos de escorrentía más elevados (Panagopoulos et al., 2008).

El grado en que los nitratos afectan la tasa de infiltración y el flujo superficial depende del tipo de suelo. Las formaciones que son más permeables, como la arena, la grava y el karst, tienen más probabilidades de transportar cantidades significativas de agua y lixiviar contaminantes,

como los nitratos. Cuando las precipitaciones superan la evapotranspiración y la humedad del suelo, que normalmente ocurre cuando la cubierta vegetal es baja o inexistente, el agua generalmente fluye a través de las diferentes capas del suelo (Ferreira et al., 2016).

1.2.3 El cambio climático y la calidad del agua

Se espera que el cambio climático y los complejos cambios en los regímenes de precipitación, temperatura y evaporación a escala global tengan un impacto en el equilibrio y la calidad del agua en todas las regiones del mundo de diversas maneras, principalmente a través del cambio de los componentes hidrológicos y aumentando la contaminación difusa, que pone en peligro los recursos hídricos de la sociedad y los ecosistemas (Qiu et al., 2023; Vystavna et al., 2023). El cambio climático afectará el caudal y la velocidad de los ríos, la intensidad del escurrimiento, el deshielo y la acumulación de nieve, las inundaciones, la recarga de aguas subterráneas, la evaporación en embalses y otros cuerpos de agua, la evapotranspiración de paisajes naturales y gestionados, la erosión del suelo, el transporte de sedimentos en ríos y otros cuerpos de agua, el socavamiento de los cauces de los ríos y otros procesos hidrológicos (Pokhrel et al., 2021).

El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC) predice un aumento en la frecuencia y duración de eventos de lluvia y sequía extrema en el siglo XXI (MAGRAMA, 2015). Los eventos extremos afectan significativamente la calidad del agua y la dinámica de flujo de nutrientes en aguas superficiales (Fabian et al., 2023). Las sequías, inundaciones e incendios forestales son prominentes en regiones geográficas específicas, con algunas áreas enfrentando una mayor probabilidad de experimentar estos eventos (Whitehead et al., 2019). Muchas regiones con riesgos de incendios también sufren eventos de sequías e inundaciones más frecuentes, lo que potencialmente genera impactos en cascada (Mishra et al., 2021).

Durante las sequías, tanto los recursos hídricos superficiales como subterráneos pueden experimentar bajos caudales y reducida disponibilidad de agua, lo que conlleva una degradación de la calidad del agua (Van Loon, 2015a). Esto puede resultar en un aumento en el tiempo de retención del agua y concentraciones más altas de nutrientes, lo que contribuye a la proliferación de algas en los cuerpos de agua debido a una menor dilución (Lisboa et al., 2020). Los ciclos de sequías-inundaciones también pueden impactar la calidad del agua al potenciar la descomposición de materia orgánica y sedimentos, que luego se arrastran hacia los ríos (Fabian et al., 2023).

El impacto de la sequía en las concentraciones de nutrientes en el agua superficial depende principalmente del uso del suelo en la cuenca (por ejemplo, agricultura, urbano, bosque) y la presencia de fuentes puntuales de contaminación (Van Loon, 2015a; Peña-Guerrero et al., 2020). Durante las sequías en cuencas principalmente agrícolas sin riego, se esperan concentraciones más bajas de nitrógeno y fósforo, posiblemente debido a la reducción de la escorrentía de la cuenca y al aumento de la desnitrificación debido a un mayor tiempo de residencia del agua. Algunos estudios también han informado mayores concentraciones de nitrato en cuencas agrícolas con riego durante bajos caudales, posiblemente debido a la influencia de sedimentos y flujos de nitrógeno durante la sequía (Mosley, 2015). En cuencas altamente urbanizadas, las concentraciones de nitrógeno y fósforo en el agua superficial pueden

aumentar durante las sequías, especialmente cuando el aporte de la contaminación puntual permanece constante (Lutz et al., 2016).

La sequía puede tener efectos diversos en las concentraciones de oxígeno disuelto en el agua superficial, con variaciones significativas dependiendo de las características específicas del río y la presencia de contaminación por nutrientes (Mosley, 2015). En ríos poco profundos, los cambios en los niveles de oxígeno durante la sequía son insignificantes. Sin embargo, en cuencas con uso del suelo urbano, los estudios reportan una disminución en el oxígeno disuelto. Una gestión adecuada de los aportes de nutrientes y la comprensión de la dinámica del oxígeno disuelto durante las sequías son fundamentales para mantener ecosistemas acuáticos saludables (Van Loon, 2015a).

Varios autores han investigado los impactos de los eventos de inundaciones extremas en la calidad del agua (Mishra et al., 2021; Slater et al., 2021; Geris et al., 2022; Johnston and Maher, 2022). Las lluvias pueden provocar la erosión del suelo, la lixiviación de productos químicos, la acumulación de desechos urbanos y la descarga de nutrientes en los ríos. Sin embargo, el alto volumen de agua durante las inundaciones también puede diluir contaminantes y aumentar la carga de sedimentos en los arroyos y ríos. Las características físicas y químicas de los cuerpos de agua pueden verse significativamente afectadas por el momento, la frecuencia e intensidad de los eventos de precipitación extrema (Hutchins et al., 2020). En general, las inundaciones extremas pueden tener un impacto más significativo en la calidad del agua en comparación con las sequías (Hara et al., 2020; Giri et al., 2021).

Como efecto del cambio climático, los incendios forestales se han vuelto más frecuentes y severos, aumentando el riesgo de degradación de la calidad del agua (Smith et al., 2011; Mishra et al., 2021). Estudios han demostrado que después de los incendios forestales, se observan niveles más altos de nitrógeno, fósforo, calcio, magnesio, carbono orgánico disuelto, manganeso y turbidez en ríos (Ball et al., 2021; Romero-Matos et al., 2023). Esta alta concentración de nutrientes y materia orgánica puede provocar un crecimiento excesivo de algas y aumentar la turbidez. Los cambios en las trayectorias de flujo, el suelo y la materia orgánica también pueden afectar negativamente la calidad del agua de los ríos y aumentar los costos de tratamiento del agua (Raoelison et al., 2023; Rust et al., 2018).

1.2.4 Modelación hidrológica y de la calidad del agua

La tasa de emisión de contaminación proveniente de las actividades antropogénicas depende de las características específicas de cada sitio como el clima, topografía, propiedades del suelo, uso del suelo y prácticas de manejo. Además, la carga de nutrientes y/o agroquímicos es transportada por diferentes vías hasta las masas de agua. Debido a la naturaleza variable de este proceso es difícil monitorear con una alta resolución espacial y temporal las fuentes de contaminantes y la carga de nutrientes, por lo tanto, es necesario utilizar modelos (FAO and IWMI, 2018). Los modelos hidrológicos simulan el movimiento del agua a través de una cuenca, teniendo en cuenta factores como la precipitación, la evapotranspiración, el escurrimiento superficial y el flujo de agua subterránea. Al incorporar variables de calidad del agua en estos modelos, es posible analizar cómo se dispersan y transforman los contaminantes dentro del sistema hídrico (Harrison et al., 2019). Además, el uso de modelos hidrológicos en la investigación y gestión de la calidad del agua proporciona una comprensión integral de las complejas interacciones entre los procesos hidrológicos y las variables de calidad del agua.

Los modelos son una herramienta para comprender, predecir, seleccionar y localizar medidas para la mejora de las condiciones sobre la planificación y gestión óptima de los sistemas o entornos naturales (FAO and IWMI, 2018). Con los modelos es posible focalizar y priorizar el control de la contaminación por nutrientes minimizando la extensión de área afectada por restricciones por prácticas de uso del suelo (Bouraoui and Grizzetti, 2014). El acople de estos modelos permite predecir las variaciones espaciales y temporales de la calidad del agua. También es posible evaluar el impacto de los vertidos de contaminantes, comprender el comportamiento de los contaminantes durante eventos de tormenta y evaluar la efectividad de los procesos de tratamiento del agua (Keller et al., 2023). En general, estos modelos pueden ayudar a identificar fuentes de contaminación, predecir cargas de contaminantes y evaluar la efectividad de diferentes estrategias de gestión.

Además, estos modelos pueden ayudar a anticipar las consecuencias de los cambios en los patrones de precipitación, la temperatura o las prácticas de manejo del suelo en los recursos hídricos y la dinámica de los contaminantes asociados. De esta manera es posible predecir la eficiencia de las medidas y el tiempo necesario para obtener las mejoras en el estado de la masa de agua (Keller et al., 2023). Esta información es vital para desarrollar estrategias de adaptación e implementar medidas proactivas para proteger y restaurar la calidad del agua ante los cambios ambientales. Al integrar modelos hidrológicos y de calidad del agua, los tomadores de decisiones pueden tomar decisiones informadas para proteger los recursos hídricos y garantizar la calidad del agua sostenible en el futuro.

En el desarrollo de los modelos de calidad de agua se han incorporado diferentes procesos químicos, físicos y biológicos que controlan el transporte, transformación y retención de contaminantes (Bouraoui and Grizzetti, 2014). Algunos modelos también incluyen las presiones, estados e impactos en un escala temporal y espacial apropiada, permitiendo vincular causa-efecto y ofrecen otro camino para evaluar el estado de la calidad de agua de las masas e identificar las fuentes críticas de contaminación por agricultura (FAO and IWMI, 2018). Se realizó una revisión de los modelos utilizados en la predicción de la calidad de agua, en la tabla 1 se muestran los modelos seleccionados y las principales características de cada uno. Dos estudios fueron particularmente útiles como base para esta revisión. El primero fue un estudio sobre modelos hidrológicos y de calidad de agua a escala de cuenca realizado por Keller et al. (2023). Los autores evaluaron diferentes criterios de siete modelos usados para estimar la hidrología y la calidad del agua. El segundo estudio es una evaluación de modelos de calidad de agua superficial realizado por TetraTech Inc. (2018), de la Agencia de Protección Medioambiental.

Tabla 1. Modelos usados para la simulación de la calidad del agua

Modelo	Características
SWAT (Arnold et al., 1998)	Predice el impacto de las prácticas de manejo del suelo en la generación de agua, sedimentos y producción de sustancias químicas, cosechas, ciclos de nutrientes en cuencas grandes y complejas en un tiempo prolongado. SWAT se utiliza ampliamente para evaluar el control de la contaminación por fuentes puntuales y difusas y la gestión de los recursos hídricos en cuencas agrícolas. El paso temporal de la simulación es diario. En la actualidad es uno de los modelos más usado en el mundo en contaminación por nutrientes.

MIKE-SHE (Abbott et al., 1986)	Una herramienta de modelización unidimensional para el diseño detallado, la gestión y la explotación de sistemas fluviales y de canales. Se compone de varios módulos, incluidos los de precipitaciones y escorrentía, hidrodinámica y dispersión por advección. Incluye las interacciones río-acuífero.
MONERIS (Behrendt, 2000)	Modelación de emisiones de nutrientes en sistemas hidrográficos. Calcula las emisiones de N y P a las aguas superficiales a través de diferentes vías, así como la retención y el transporte en la red de agua superficial. Considera diferentes vías de pérdida para fuentes puntuales y difusas, incluyendo sedimentos, escorrentía superficial, aguas subterráneas y desagües.
QUAL2Kw (Park and Lee, 2002)	Modelo de calidad de agua en ríos y arroyos que simula 15 variables de calidad con una frecuencia diaria. Se basa en el balance hidrológico, balance térmico y el balance de materia.
HSPF (Johanson et al., 1984)	Representa las contribuciones de sedimentos, nutrientes, pesticidas, conservantes y coliformes fecales de las zonas agrícolas, y simula continuamente los procesos de cantidad y calidad del agua en superficies permeables e impermeables, arroyos y embalses. Incluye las interacciones río-acuífero.
GREEN (Grizzetti et al., 2012)	Representa de forma simplificada los procesos de transporte y retención de nutrientes en la cuenca y hace una representación geoespacial de las fuentes de nutrientes y las características físicas que influyen los procesos de nutrientes.

Para cumplir con los objetivos de este estudio se utilizó un modelo hidrológico que integra la relación río-acuífero y otro modelo de calidad de agua a gran escala, calibrados y validados en la DHJ. El modelo PATRICAL (“Precipitación Aportación en Tramos de Red Integrado con Calidad del Agua”; Pérez-Martín et al., 2014; Pérez-Martín et al., 2016) es de simulación hidrológica distribuido y de calidad del agua aplicado a masas de agua subterráneas y superficiales. La información obtenida de PATRICAL es el punto de partida del segundo modelo de calidad de agua superficial a gran escala, el modelo RREA (“Respuesta Rápida del Estado Ambiental De Masas de Agua Superficiales Continentales”; Paredes-Arquiola, 2015). Con la unión de los modelos se buscó incluir la mayor cantidad de variables que afectan la calidad del agua superficial de la DHJ.

PATRICAL reproduce la relación río-acuífero y parte del ciclo hidrológico alterado, ya que no incluye la gestión de embalses ni las modificaciones que se reproducen en el régimen de caudales por los mismos (Pérez-Martín et al., 2014). Los dos modelos se complementan, ya que RREA permite incluir la gestión de los embalses y la regulación de las mediciones, las demandas agrícolas y urbanas, y cambios en los efectos del régimen de caudales. Las series de aportaciones acumuladas y las cargas totales acumuladas de nitrógeno procedente de la contaminación difusa en las masas de agua superficiales obtenidas en PATRICAL, son las principales entradas a RREA. Se desarrollaron una serie de algoritmos en el software Python (Van Rossum, 1999), con el fin de automatizar los procesos de des acumulación de cargas y aportaciones, y transformar las salidas de PATRICAL en el mismo formato utilizado por RREA. Las variables de salida de RREA

son el caudal y la concentración de nitrato circulante por las masas de agua de la DHJ, en la figura 2 se muestra el esquema general del acople de los dos modelos. A continuación, se describen los dos modelos.

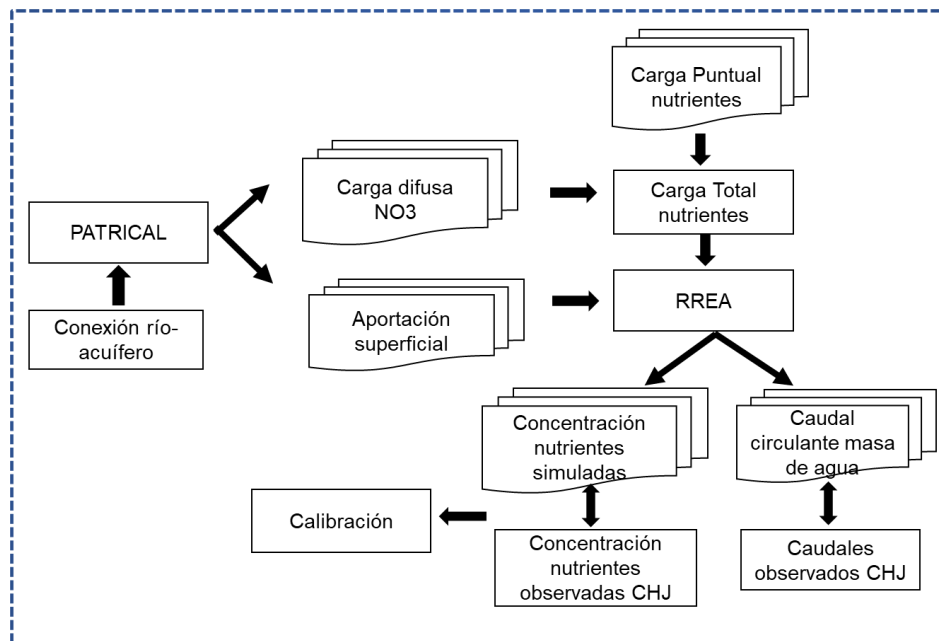


Figura 2. Acople modelos PATRICAL y RREA

➤ PATRICAL

PATRICAL es el modelo empleado por la DHJ en sus planes de manejo de recursos hídricos. Este es un modelo a gran escala, conceptual, con paso de tiempo de simulación mensual, discretiza el territorio con una resolución de 1 km x 1 km. La simulación hidrológica se realiza con condiciones de flujo alterado por actividades humanas. Tiene en cuenta los retornos de riego que recargan los acuíferos, extracciones de aguas subterráneas (agrícolas y urbanas), transferencias laterales entre acuíferos, el movimiento del agua a través de la red fluvial, las relaciones río-acuífero y la evolución de la piezometría media de los acuíferos. Las características de la cuenca se incorporaron al modelo mediante el mapa de uso del suelo, el mapa geológico y la pendiente del terreno (Pérez-Martín et al., 2014).

La cuenca que se modela es dividida en dos zonas: una zona superior, formada por la superficie del terreno, discretizada en celdas, que corresponde con la parte de la zona no saturada; y una zona inferior, formada por los acuíferos que se encuentra saturada, de forma agregada reciben aguas de las celdas superiores. Las salidas de agua que se producen son por desagüe a la red de drenaje superficial, las salidas al mar y las transferencias laterales entre acuíferos. Los datos de entrada a la componente hidrológica son: serie de precipitación total mensual y temperatura diaria media mensual. La descripción de los parámetros del modelo se encuentra descrita en Pérez-Martín et al. (2014).

El componente de calidad de agua realiza la simulación del transporte de nitrato a través del ciclo hidrológico en toda la cuenca. La entrada al modelo es el excedente de nitrógeno en el suelo, los datos provienen del balance municipal y la evolución del nitrógeno global en España. Esta componente se encuentra dividido por los siguientes módulos: 1. Balance de Nitrógeno en el suelo, 2. Balance de Nitrógeno en la zona no saturada. 3. Balance de Nitrógeno en el acuífero.

4. Transporte y pérdida a ríos y 5. Transferencia a aguas subterráneas. A partir de la aplicación de nitrógeno total en el territorio de forma distribuida se obtiene las concentraciones de nitrato en los acuíferos y en los drenajes de agua superficial al río. Los parámetros que incluye el modelo están descritos por Pérez-Martín et al. (2016). En la figura 3 se muestra las variables y estructura del modelo PATRICAL.

En anteriores trabajos, la componente hidrológica de PATRICAL fue calibrada para la CHJ en el periodo oct-1940 a sep-2002 y validado entre oct-2002 a sep-2010 por (Pérez-Martín et al., 2014), donde reporto un comportamiento satisfactorio del modelo en todos los puntos evaluados. Además, se han realizado mejoras de la componente subterránea y la relación río-acuífero en el periodo de oct-1940 a sept-2016, encontrando un mejor ajuste entre los caudales simulados y observados respecto a la calibración anterior (Vázquez, 2017).

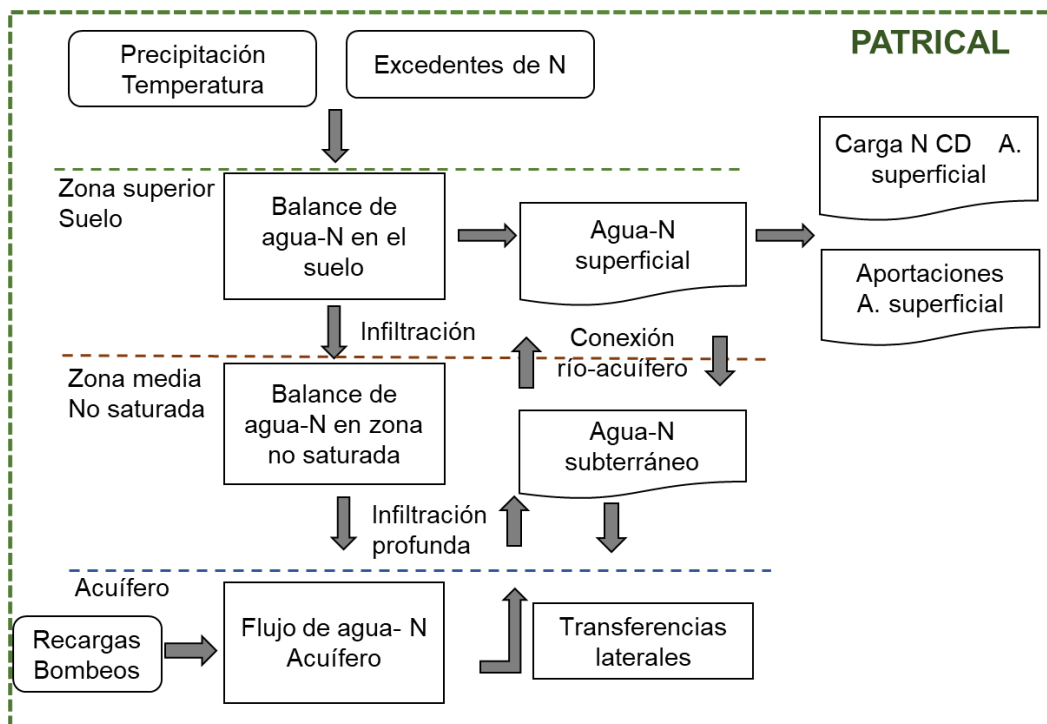


Figura 3. Esquema general del modelo PATRICAL

➤ RREA

Se escogió RREA debido a que este programa informático permite desarrollar modelos de calidad de aguas superficiales en recursos hídricos completos. Su finalidad es estimar el impacto de las presiones antrópicas sobre las aguas superficiales continentales. Además, RREA incluye la carga de nitratos procedente de la contaminación puntual, la gestión de embalses, las demandas agrícolas, urbanas y las modificaciones que se reproducen en el régimen de caudales, complementando de esta forma a PATRICAL. En trabajos anteriores, se utilizó RREA con la finalidad de localizar en zonas no muestreadas masas impactadas por nutrientes en la Confederación Hidrográfica del Guadiana (Jiménez, 2017) y la cuenca del río Ebro (Uclés, 2016) encontrando un buen desempeño. En la cuenca media del río Tajo se usó RREA para cuantificar los efectos de las principales presiones existentes en las aguas receptoras (Bolinches et al., 2020).

El programa permite estimar las concentraciones de contaminantes en las masas de agua superficiales teniendo en cuenta los siguientes factores: 1. La carga de contaminantes que recibe cada cuerpo de agua. 2. La contaminación que se introduce desde aguas arriba. 3. La degradación que se produce en la propia masa de agua. 4. El caudal circulante. El efecto de las actividades antrópicas sobre las masas de agua se incluye teniendo en cuenta las demandas de agua totales por cada masa de agua modelada (Paredes-Arquiola, 2021).

Las variables de entrada a RREA son: las características físicas de la red hidrográfica (longitud y tiempo de residencia para lagos y embalses), la carga puntual y difusa de contaminantes por masa de agua, constante de degradación por masa de agua y contaminante, series temporales de aportaciones, demandas de la cuenca (CHJ,2017), temperatura del agua y registros de caudales observados para ríos y embalses disponible en el SAIH de la CHJ. En la figura 4 se muestra el esquema general de RREA. Las variables de salida de RREA son el caudal y la concentración de nitrato circulante por las masas de agua de la DHJ.

Las cargas totales de nitrógeno de origen puntual (kg/mes) se calcularon en función de la concentración y volumen del vertido asociado a una masa de agua, obtenidos del censo de vertidos urbanos e industriales de la Comisaría de Aguas de la CHJ. Cuando la masa de agua no tenía censo de vertidos, este se calculó con el número de habitantes equivalentes y el tratamiento de depuración asociado a la depuradora. El procedimiento para obtener el número de habitantes es similar al que ya ha sido utilizado en otras confederaciones, se calculó en función del volumen anual de vertido y del suministro de agua potable por población de cada municipio (Uclés, 2016). Se consideró el agua reutilizada, ya que disminuye la cantidad de carga aportada a las masas de agua.

El programa realiza un balance de masa y caudales por cada cuerpo de agua a una escala mensual para toda la serie que se requiera. El balance de masa está definido por las siguientes variables (Paredes-Arquiola, 2021): cantidad de masa que entra ($M_{e,i}$) a la subcuenca i , masa contaminante ($M_{gen,i}$) que se forma en la subcuenca i , y la masa de contaminante que sale de la subcuenca j y vierte a la subcuenca i ($M_{s,j}(j \rightarrow i)$). El balance de masa se encuentra definida por la siguiente ecuación:

$$M_{e,i} = M_{gen,i} + \sum_{j=1}^n M_{s,j}(j \rightarrow i) \quad (1)$$

El caudal detráido se tiene en cuenta en el balance de masa y de caudales para extraer la masa de contaminante que lleva el caudal detráido. Cuando el caudal de detracción es superior al caudal circulante por masa de agua, se considera como cero el caudal y la masa de salida que va hacia aguas abajo. Después de calcular la cantidad de contaminante que entra en una subcuenca, se calcula la masa de salida $M_{s,i}$, teniendo en cuenta la constante de degradación del contaminante (K) y la longitud de la masa de agua (L), para ello se utiliza la siguiente ecuación:

$$M_{s,i} = M_{e,i} e^{-KL} \quad (2)$$

Finalmente, la concentración del contaminante (C_i) es una relación entre el balance de masa y el balance de caudales ($Q_{s,i}$) (Paredes-Arquiola, 2021).

$$C_i = \frac{M_{s,i}}{Q_{s,i}} \quad (3)$$

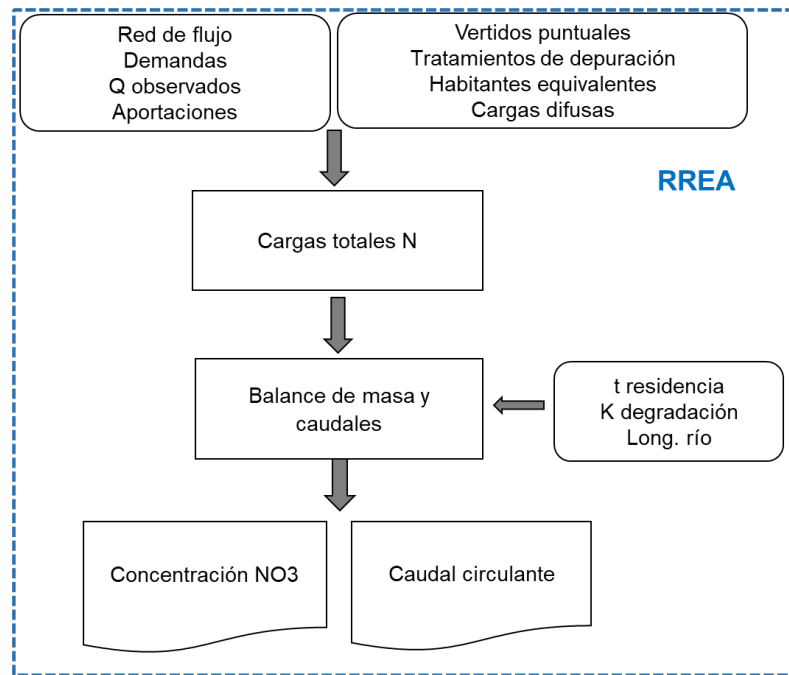


Figura 4. Esquema general de RREA.

1.2.5 Modelos de aprendizaje automático en la simulación de la calidad del agua

El aprendizaje automático (AM) es un subconjunto de la inteligencia artificial que implica el uso de ordenadores para aprender y realizar tareas automáticamente. El proceso de trabajar con modelos de AM (figura 5) implica la recopilación de datos, el preprocesamiento, la selección de características, el entrenamiento y validación del modelo, la evaluación, la optimización, la implementación y el monitoreo y mantenimiento continuo (Ennaji et al., 2023). Este proceso iterativo tiene como objetivo desarrollar modelos precisos y robustos que puedan resolver problemas complejos y tomar decisiones o predicciones inteligentes (Gervasi et al., 2022).

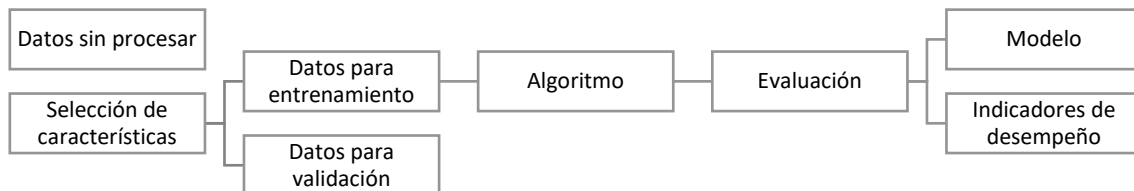


Figura 5. Flujo de trabajo de los modelos de aprendizaje automático

El AM utiliza características extraídas de datos de entrada experimentales conocidos para desarrollar modelos que puedan predecir los resultados deseados para nuevos datos. Puede clasificarse en tres categorías principales: aprendizaje supervisado, aprendizaje no supervisado y aprendizaje por refuerzo, en función del resultado deseado (Zhu et al., 2022a). El aprendizaje supervisado consiste en asignar una entrada a una salida basándose en un conjunto de datos de entrenamiento (Venkataraju et al., 2023). Este proceso está orientado a las tareas y puede incluir

la regresión o la clasificación. Por otro lado, el aprendizaje no supervisado está orientado a los datos y su objetivo es identificar patrones en conjuntos de datos utilizando un conjunto de características (De Rainville et al., 2014). En general, el aprendizaje automático se ha convertido en una poderosa herramienta en diversos ámbitos al aprovechar los datos existentes para automatizar tareas y hacer predicciones o recomendaciones.

El uso de modelos de aprendizaje automático en la simulación de la calidad del agua ha ganado importancia en los últimos años. Las técnicas de aprendizaje automático ofrecen herramientas valiosas para analizar y predecir variables de calidad del agua, ayudando a mejorar nuestra comprensión de los complejos sistemas ambientales (Zhu et al., 2022b). Una de las principales ventajas de los modelos de aprendizaje automático es su capacidad para aprender a partir de datos históricos y capturar relaciones complejas entre variables de calidad del agua. Al entrenar con grandes conjuntos de datos que incluyen diversas mediciones de calidad del agua, los modelos de aprendizaje automático pueden identificar patrones y correlaciones que pueden no ser evidentes a través de métodos analíticos tradicionales (Ennaji et al., 2023).

Estos modelos se pueden utilizar para simular y predecir variables de calidad del agua en diferentes escenarios y ubicaciones. Al incorporar diversas características, como datos meteorológicos, características hidrológicas, información sobre el uso del suelo, indicadores ecológicos, datos de teledetección, imágenes, los modelos de aprendizaje automático pueden proporcionar información sobre los factores que influyen en la dinámica de la calidad del agua. Esta información puede ser crucial para tomar decisiones informadas relacionadas con la gestión del agua, el control de la contaminación y la asignación de recursos (Najah Ahmed et al., 2019).

La precisión de predicción de los modelos de aprendizaje automático está relacionada con la selección del modelo y la calidad del conjunto de datos de entrenamiento. Actualmente, algoritmos como RF y XGBoost, está muy extendido en la ciencia del agua. Sin embargo, investigaciones previas indicaron una aplicación limitada de estos algoritmos para predecir concentraciones de nutrientes en el agua superficial (Zhu et al., 2022b). Se han realizado diversos estudios para predecir patrones de distribución de nitratos en los acuíferos mediante el algoritmo RF (Rodríguez-galiano et al., 2018; Bao et al., 2022) . Por otro lado, XGBoost puede mejorar la robustez del modelo y la velocidad de ejecución introduciendo términos de regularización, muestreo de columnas y la capacidad del árbol de decisión para elegir el punto de división (Gervasi et al., 2022).

RF (Breiman, 2001) es un algoritmo de aprendizaje automático supervisado que está siendo utilizado en las aplicaciones de recursos hídricos recientemente. RF combina los conceptos de árboles de clasificación y regresión con el método de Bootstrap y técnicas de aleatorización. Los algoritmos de aprendizaje supervisado se utilizan para aprender una función que predice una variable dependiente basada en un conjunto de variables predictoras (Tyalis et al., 2019). Los algoritmos de regresión se utilizan cuando la variable dependiente es cuantitativa, mientras que los algoritmos de clasificación se utilizan cuando la variable dependiente es cualitativa.

Bootstrap, es un método de aprendizaje en conjunto que genera múltiples muestras o Bagging a partir de los datos originales y entrena modelos en cada muestra (Thornhill et al., 2017). A partir de cada muestra generada, se construye un árbol de decisión independiente. Los árboles de decisión se crean dividiendo repetidamente los datos en función de las características seleccionadas de manera aleatoria. Estas divisiones se realizan eligiendo las características que mejor separan las clases en cada nodo del árbol. Las predicciones de los modelos entrenados se promedian para hacer la predicción final, reduciendo la varianza de la función de predicción.

Una vez que se ha construido el conjunto de árboles, se evalúa el rendimiento del modelo utilizando un conjunto de datos de prueba (Bao et al., 2022). Esto permite medir qué tan bien se generaliza el modelo a nuevos datos y proporciona una estimación del rendimiento real del modelo. El flujo de trabajo del algoritmo RF se muestra en la figura 6.

Los hiperparámetros del algoritmo, como el número de árboles y la profundidad máxima de los árboles, se pueden ajustar mediante técnicas de validación cruzada u otras estrategias para encontrar la configuración óptima que maximice el rendimiento del modelo (Biau and Scornet, 2016). El algoritmo RF ha sido ampliamente estudiado y se ha encontrado que es consistente, reduce la varianza sin aumentar el sesgo, se adaptan a la dispersión y presentan una distribución asintóticamente normal. Aunque RF puede ser un algoritmo complejo de interpretar, sus propiedades teóricas se han examinado ampliamente, principalmente utilizando versiones simplificadas del algoritmo. En general, RF es un algoritmo de aprendizaje automático potente y ampliamente utilizado (Tyrallis et al., 2019).

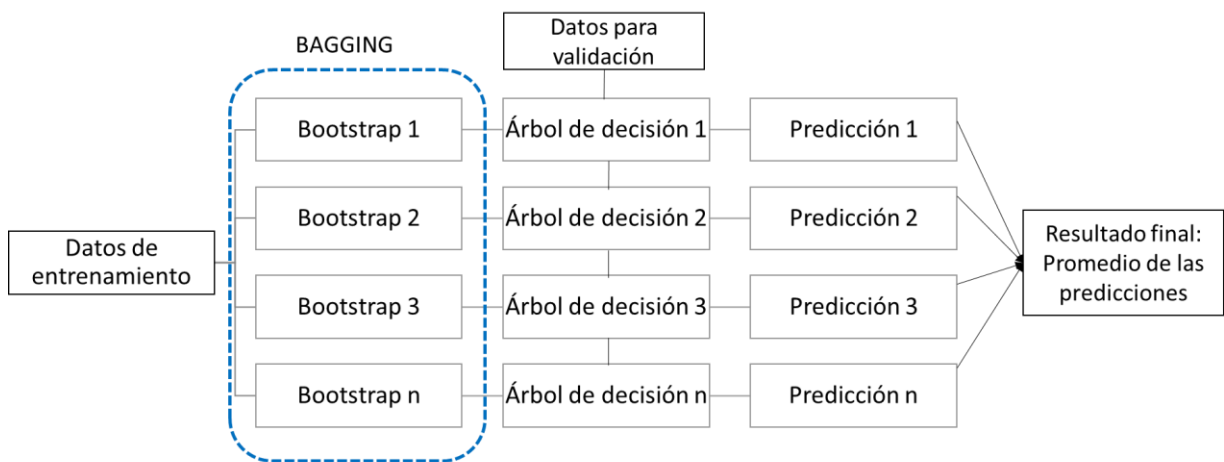


Figura 6. Flujo de trabajo del algoritmo Random Forest.

XGBoost (Chen and Guestrin, 2016) es una mejora del algoritmo Gradient Boosting Decision Tree. Los principales objetivos del algoritmo son mejorar la precisión y la velocidad del modelo. Cada actualización en el algoritmo se basa en los resultados de predicción del modelo anterior, añadiendo un nuevo árbol para ajustar el error residual entre los resultados de predicción del árbol anterior y el valor verdadero, se forma un nuevo modelo, y se utiliza como base para el aprendizaje del siguiente modelo (J. Li et al., 2022). Se aplican técnicas de regularización para evitar el sobreajuste y mejorar la generalización del modelo. Esto incluye la limitación de la profundidad de los árboles, la adición de términos de penalización en la función de pérdida y el ajuste de la tasa de aprendizaje para controlar la contribución de cada árbol. En cada iteración, se actualizan los pesos de los ejemplos en función de los errores residuales. Los ejemplos mal clasificados o con errores más altos reciben mayor énfasis en las siguientes iteraciones, lo que permite que el modelo se enfoque en los casos más difíciles (Kiangala and Wang, 2021). Una vez que se han construido todos los árboles y se han actualizado los pesos de los ejemplos, se realiza la predicción final sumando las predicciones de todos los árboles ponderadas por la tasa de aprendizaje. Por lo tanto, este algoritmo es insensible a los valores atípicos y consistente contra el sobreajuste, lo que simplifica la selección del modelo (Shahhosseini et al., 2019). El flujo de trabajo del algoritmo XGBoost se muestra en la figura 7.

El algoritmo XGBoost combina la potencia de los árboles de decisión con técnicas avanzadas de optimización y regularización (Singha et al., 2021). XGBoost ajusta los árboles de forma

iterativa, mejorando continuamente las predicciones del modelo. La capacidad de controlar la regularización y la tasa de aprendizaje permite un mejor ajuste del modelo y una mayor capacidad de generalización en datos no vistos (Ma et al., 2021). XGBoost ha demostrado ser muy eficaz en una amplia gama de problemas de aprendizaje automático y es ampliamente utilizado en competiciones de ciencia de datos debido a su rendimiento.

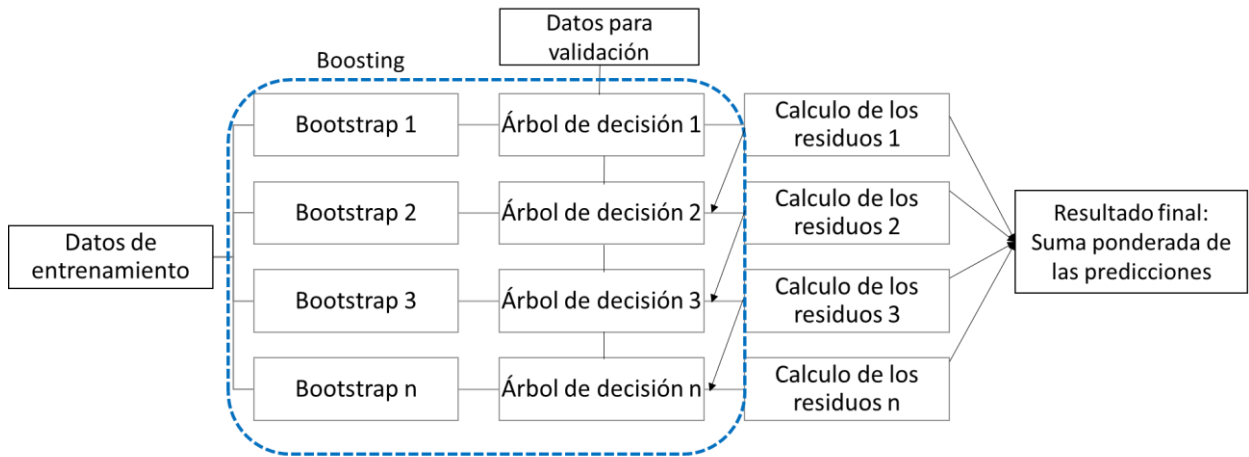


Figura 7. Flujo de trabajo del algoritmo XGBoost.

➤ Selección de características

En los experimentos de aprendizaje automático, el primer paso es la extracción de características, que consiste en identificar características relevantes a partir de datos sin procesar (Chandrashekar and Sahin, 2014). El objetivo de la selección de características es extraer toda la información relevante de los datos, que luego se utiliza en la fase de entrenamiento para construir el modelo de aprendizaje automático. Las variables de escasa o nula importancia pueden eliminarse sin que ello afecte al rendimiento del modelo. Al seleccionar un subconjunto de las características más útiles, se reduce la complejidad del modelo y la probabilidad de sesgo y error disminuye al reducirse el sobreajuste (Effrosynidis and Arampatzis, 2021). El modelo ofrece recomendaciones más realistas seleccionando las características más relevantes.

La selección cuidadosa de las características es importante, ya que el rendimiento de la clasificación puede verse afectado si no se eligen correctamente. La selección de características, o reducción de la dimensionalidad (RD), es una técnica utilizada en el aprendizaje supervisado y no supervisado para crear una representación reducida de un conjunto de datos conservando tanta información útil como sea posible (Nourani et al., 2017). Suele aplicarse antes de construir modelos de clasificación o regresión para mitigar los problemas asociados a la alta dimensionalidad.

Dentro de los métodos utilizados en la selección de características se encuentra el cálculo de la información mutua. Este método se basa en principios de teoría de la información y se utiliza para medir la relación y la dependencia entre variables. Cuanto mayor sea el valor de la información mutua, mayor será la dependencia entre las variables (Effrosynidis and Arampatzis, 2021). Primero se definen las variables de interés y se calculan las distribuciones de probabilidad de cada variable por separado. Después se calcula la entropía conjunta a partir de la distribución de probabilidad conjunta de las variables. La entropía conjunta captura la cantidad de

información promedio contenida en las variables conjunto. Finalmente, se calcula la información mutua entre las variables a partir de las entropías de las variables individuales y la entropía conjunta (Vergara and Estévez, 2014). La información mutua mide la dependencia o la cantidad de información compartida entre las variables. La definición matemática de este método es descrita por (Cover and Thomas, 2006).

BorutaShap (Keany, 2020) es un método poderoso de selección de características que combina la evaluación estadística del algoritmo Boruta con la interpretabilidad de los valores SHAP (Shapley Additive Explanations). Ayuda a identificar las características más relevantes en un conjunto de datos, lo que permite mejorar el rendimiento del modelo, aumentar la comprensión de los datos subyacentes y potencialmente lograr predicciones más eficientes y precisas (Kleiman et al., 2021).

BorutaShap (Keany, 2021) comienza permutando aleatoriamente los valores de cada característica y creando características sombra. Estas características sombra sirven como punto de referencia para comparar la importancia de las características originales. El algoritmo ajusta un modelo de aprendizaje automático, como un RF, en el conjunto de datos con las características originales y las características sombra. Luego, compara la importancia de cada característica original con su correspondiente característica sombra utilizando una prueba estadística. Después BorutaShap elimina de forma iterativa las características que no son estadísticamente más importantes que sus características sombra correspondientes. El algoritmo identifica las características que tienen una importancia superior a su mejor característica sombra con un nivel de significancia predefinido. Estas características se marcan como "confirmadas". El algoritmo identifica características adicionales que pueden ser importantes, pero aún no están confirmadas. Estas características candidatas son aquellas que tienen puntuaciones de importancia similares a sus características sombra correspondientes. Una vez que se determinan las características importantes, BorutaShap calcula los valores SHAP para cada característica. Los valores SHAP cuantifican la contribución de cada característica a las predicciones realizadas por el modelo. Proporcionan una medida de la importancia de las características y ayudan a interpretar el comportamiento del modelo.

1.3 Zona de estudio

La Demarcación Hidrográfica del Júcar (DHJ) está situada en la vertiente mediterránea de España. Comprende un área de aproximadamente 42 851 km² y se encuentra en una región montañosa con elevaciones que van desde el nivel del mar hasta los 2000 m. La DHJ tiene tres estructuras geomorfológicas principales: sistemas montañosos, meseta continental y llanura costera. El Sistema Ibérico en el norte, con elevaciones de hasta 2000 m, y el Sistema Bético en el sur y sureste, con elevaciones de aproximadamente 1.200 m, son los más destacados de los sistemas montañosos. La meseta continental se encuentra al oeste de los sistemas Bético e Ibérico y tiene elevaciones de aproximadamente 700 m. Finalmente, la llanura costera está rodeada por el Sistema Ibérico al norte, el Sistema Bético al sur, la meseta continental al oeste y el mar Mediterráneo al este. La llanura costera tiene principalmente suelos aluviales (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015a).

La red hidrográfica de la DHJ está conformada por 303 masas de agua superficiales divididas en nueve sistemas de explotación (figura 8): Cenia, Mijares, Palancia, Turia, Júcar, Serpis, Marina Alta, Marina Baja y Vinalopó, que vierten al mar Mediterráneo. Los principales ríos son Júcar, Turia y Mijares, los cuales proporcionan conjuntamente aproximadamente el 65% de la escorrentía media de toda la cuenca. El clima varía desde húmedo a semiárido, con la concentración de aproximadamente la mitad de las precipitaciones anuales en otoño en la franja costera y la presencia de sequías (Ortega-gómez et al., 2018). Las principales variables climáticas entre 1940 y 1980 son: precipitaciones medias anuales de 534 mm, la temperatura media anual de 13,4°C y la evapotranspiración potencial de 954 mm/año. La evolución climática reciente entre 1980 y 2020 indica una disminución de la precipitación media anual a 492 mm, un aumento de la temperatura media de 0,7°C y un aumento del potencial de evapotranspiración de 20 mm/año. Desde 1980, estos cambios han reducido los recursos naturales del distrito y la cantidad anual de nevadas ha disminuido. Los datos disponibles indican una tendencia hacia un aumento de las temperaturas y una disminución de las precipitaciones (Pérez Martín y Estrela Segrelles, 2022).

La gran variabilidad hidrológica y la escasez de recursos han hecho necesaria el uso conjunto de aguas subterráneas y superficiales para abastecer a las demandas, en algunos casos llegando a la sobreexplotación de los recursos subterráneos. La contribución total de la red fluvial de la DHJ proviene en su mayor parte de los acuíferos, de ahí la importancia de este recurso en la DHJ (Gómez-Martínez et al., 2018). Esto se explica por la superficie cubierta por masas de agua subterránea (40.822 km²), de las cuales el 72% son permeables. El material predominante en el 90% de las formaciones geológicas de la DHJ es carbonatado, con un importante drenaje subterráneo. Sin embargo, las formaciones detríticas cuaternarias predominan en las llanuras costeras de la zona, lo que contribuye a los problemas de contaminación (Ferreira et al., 2016). La interacción río-acuífero en las masas de agua superficiales se clasifica de la siguiente manera: el 78% recibe descargas del acuífero, consideradas como tramos ganadores; 18% de los tramos el río infiltra recursos en el acuífero, considerados como perdedor; el resto se considera variable, donde se da una situación u otra dependiendo de la época del año. Una descripción detallada de la interacción río-acuífero en la DHJ puede encontrarse en (IGME-DGA, 2012).

La descripción de la ocupación actual del suelo se realizó teniendo como base de datos el mapa Corine Land Cover (CLC, 2018). El suelo en la DHJ se encuentra ocupado en un 49% por

zonas forestales y espacios abiertos (2.362.448 ha), con bosques mixtos y bosques de coníferas principalmente. Las zonas agrícolas (1.749.561 ha) representan el 31% del uso del suelo. Los cultivos más predominantes son los permanentes (olivos, frutales y viñedos) ubicados en la zona costera (además parte media y alta del Júcar y Vinalopó) y los cultivos de secano en las partes alta de las cuencas. Las superficies artificiales (141.029 ha) ocupan el 3% del área total de la DHJ, sin embargo, en Marina Alta, Marina Baja y Vinalopó-Alacantí el porcentaje de superficie artificial con respecto al área total de la cuenca aumenta a 15%, 10% y 9% respectivamente. Las superficies artificiales se concentran principalmente cerca de la costa aumentando la carga de vertidos puntuales en el tramo final de los ríos.

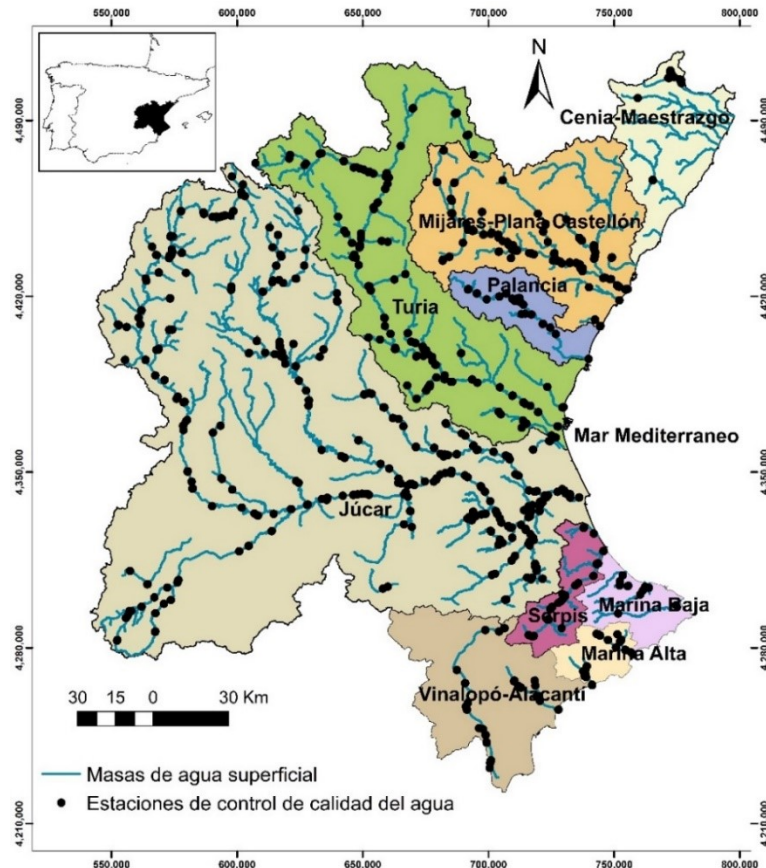


Figura 8. Red hidrográfica y localización de las estaciones de control de calidad de agua superficial de la Demarcación Hidrográfica del Júcar.

Entre las demandas de agua de la DHJ se encuentra el abastecimiento a la población, agraria e industrial con 16%, 80% y 4% respectivamente del total de la demanda. La agricultura es la actividad con mayor requerimiento de recurso hídrico y la tercera actividad económica más importante en la DHJ (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015a). Debido a las variaciones en el suministro y la demanda de agua, la agricultura de regadío desempeña un papel importante en la lixiviación de los nutrientes al suelo, lo que contribuye de forma significativa a la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas (Ferreira et al., 2016).

En la DHJ se encuentra registrados 356 vertidos puntuales a masas de agua superficial (figura 9a), según el Censo Nacional de Vertidos (miteco.gob.es/es/agua/temas/concesiones-y-autorizaciones/vertidos-de-aguas-residuales/censo-vertidos/). La mayor parte de los vertidos (84%) provienen de ciudades con un número de habitantes entre 250-2.000, generando un volumen de aproximadamente 12 Hm³/año. Mientras que las poblaciones con un número de

habitantes entre 10.000 y 50.000 (Valencia-EDAR Carraixet y Albacete) generan un volumen de vertidos aproximado de 22 Hm³/año. Comunidades con un número de habitantes entre 10.000 a 50.000 como Cuenca, Font de la Pedra, Alcoi, Ribera Alta y Vessaments generan un volumen de vertido aproximado de 36 Hm³/año. Los vertidos industriales son en su mayoría sin sustancias peligrosas con un volumen de 8.5 Hm³/año. Los vertidos con sustancias peligrosas son pocos ubicándose principalmente en Júcar, Turia, Serpis y Vinalopó-Alacantí (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015b). Según el último informe sobre las presiones, impactos y riesgos sobre las masas de agua de la Demarcación Hidrográfica del Júcar (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2023), las aguas residuales urbanas y los vertidos pluviales afectan al 47% y 49%, respectivamente, del total de las masas de agua superficiales de la DHJ. Las depuradoras de Valencia, Albacete y Ribera Alta (50.000-100.000 habitantes) generan el mayor volumen de vertidos de aguas residuales (40 Hm³/año).

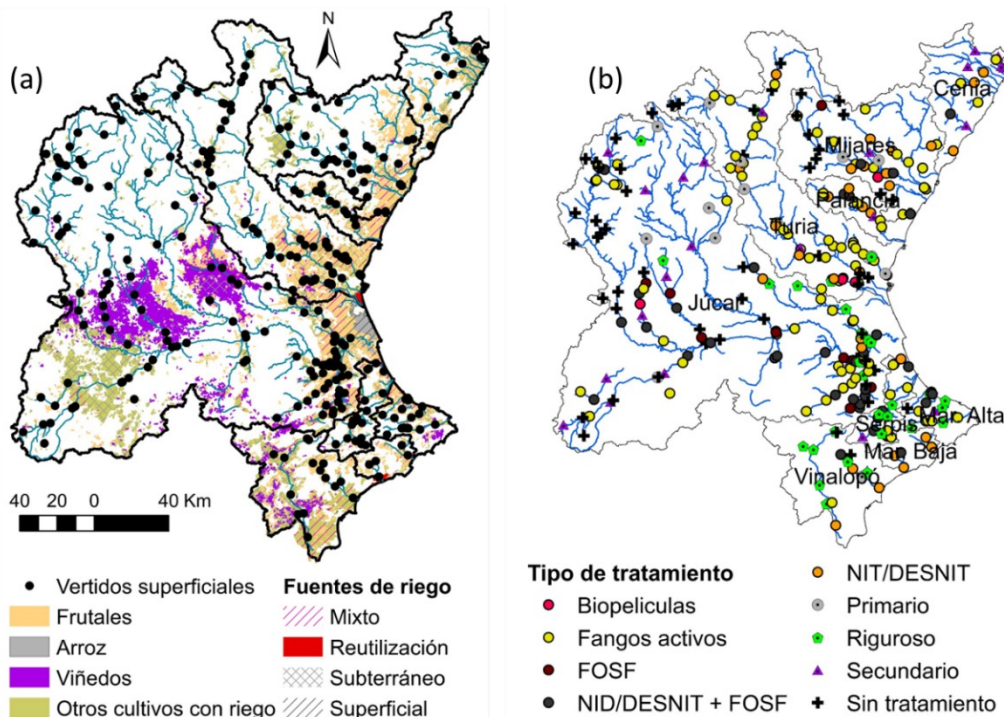


Figura 9. (a) Localización de las presiones por contaminación difusa y puntual en la Demarcación Hidrográfica del Júcar y (b) tratamientos de depuración.

En la figura 9b se muestran los diferentes tratamientos de depuración que se aplican a cada vertido. El 28% de los vertidos recibe un tratamiento tipo fangos activos, el 13% un tratamiento nitrificación-desnitrificación más fosfatos, el 11% un tratamiento riguroso, seguido por 11% nitrificación-desnitrificación, 7% un tratamiento secundario y 5% un tratamiento primario. Hay un número muy reducido de vertidos con tratamientos de biopelículas o fosfatos. El número de vertidos a los cuales no se les hace ningún tratamiento es alto, representa un 19% del total. En cuanto a la cantidad de carga eliminada, de acuerdo a los datos reportados por la CHJ, el tratamiento con nitrificación-desnitrificación más fosfatos es el que hace una mayor reducción de contaminantes, seguido por el tratamiento de nitrificación-desnitrificación. En tercer lugar, se encuentran el tratamiento riguroso y en cuarto el tratamiento de fangos activos. Los tratamientos menos efectivos en la reducción de nitrógeno son los de biopelículas y fosfatos, y el primario tiene baja reducción de todos los contaminantes.

El programa de control de vigilancia del estado general de aguas superficiales de la CHJ cuenta con 449 puntos de observación distribuidos en su red hidrográfica (figura 8). Sin embargo, estos puntos de control no se encuentran distribuidos uniformemente dejando sistemas con pocos datos observados como sucede en Cenia-Maestrazgo y Marina Alta. Según el último informe sobre las presiones, impactos y riesgos sobre las masas de agua de la Demarcación Hidrográfica del Júcar (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2023), 91% de las masas de agua superficiales están bajo presión por cargas por nitrato. Los valores de referencia de la concentración de nutrientes óptima para consumo fueron tomados según lo establecido por la Organización Mundial de la Salud (WHO) y la Unión Europea (Directiva de Nitratos de la Unión Europea 91/676/EEC). En la figura 10 se muestra la concentración de nitratos en las masas de agua superficiales (Confederación Hidrográfica del Júcar, n.d.), en todos los sistemas de explotación con excepción a Cenia la mediana de la concentración de nitrato alcanza un buen estado ($\text{NO}_3 < 25 \text{ mg/L}$), en los sistemas Cenia, Júcar, Serpis, Marina Alta y Vinalopó hay concentraciones de nitrato por encima del percentil del 75% e incluso por encima de la mediana en Cenia y Vinalopó. Los valores atípicos son mayores en Júcar y Turia, alcanzando concentraciones de 350 mg/l. La mediana de las concentraciones de amonio, fosforo total y DBO_5 (figura 10) se encuentran en buen estado en todos los sistemas con excepción a Vinalopó. Al igual que los nitratos los valores atípicos más altos se alcanzan en el sistema de explotación Júcar. Otros estudios se han enfocado en los principales ríos de la DHJ, (Paredes-Arquiola et al., 2010) publicaron que los problemas de calidad del agua en el río Júcar se presentan principalmente en las partes media y baja de la cuenca. Las prácticas de regadío elevan las concentraciones de nitratos en las aguas subterráneas, lo que repercute también en las aguas superficiales. En la parte baja del río es donde se localiza gran parte de las presiones urbanas, industriales y agrícolas, como consecuencia la calidad del agua empeora.

De las 90 masas de agua subterráneas que comprende la DHJ, 23 no alcanzan ($\text{NO}_3 > 50 \text{ mg/L}$) el buen estado de nitratos (CHJ, 2015). Los problemas de contaminación se localizan a lo largo del borde costero y en masas de la franja interior adyacente (acuífero de la Mancha Oriental). La concentración de nitratos en las masas de agua subterráneas de la CHJ se encuentra estabilizada sin tendencias ascendentes con excepción a algunos acuíferos profundos (Pérez-Martín et al., 2016; Ferreira et al., 2016). La calidad del agua en la DHJ es crucial porque la degradación reduce su disponibilidad en esta zona semiárida. Para garantizar un suministro continuo para los diferentes usos, la gestión global y la sostenibilidad de las aguas superficiales y subterráneas es esencial (Ferreira et al., 2016). De acuerdo a los resultados encontrados por (Ferreira et al., 2016), las tendencias en las concentraciones de nitratos en los acuíferos de la DHJ están estrechamente relacionadas con el uso de la tierra, en las zonas donde la agricultura intensiva es el principal uso del suelo (meseta de La Mancha y la llanura costera), las concentraciones de nitratos en los acuíferos se han incrementado en los últimos años, sobrepasando el límite permitido. En las otras zonas, las concentraciones de nitratos parecen haber aumentado de forma constante desde principios de los años 70 y haberse estabilizado desde 2005. Resultados similares fueron reportados por (Ferrer et al., 2012), quienes encontraron que la principal presión que impide alcanzar un buen estado químico en los acuíferos es la contaminación por nitratos debida a las prácticas agrícolas. En cuanto a las masas de agua superficiales, un problema importante que impide alcanzar el buen estado químico es el impacto producido por la contaminación urbana, que provoca una reducción del contenido de oxígeno y aumenta la concentración de fosforo, por lo tanto, aumenta el riesgo de eutrofización.

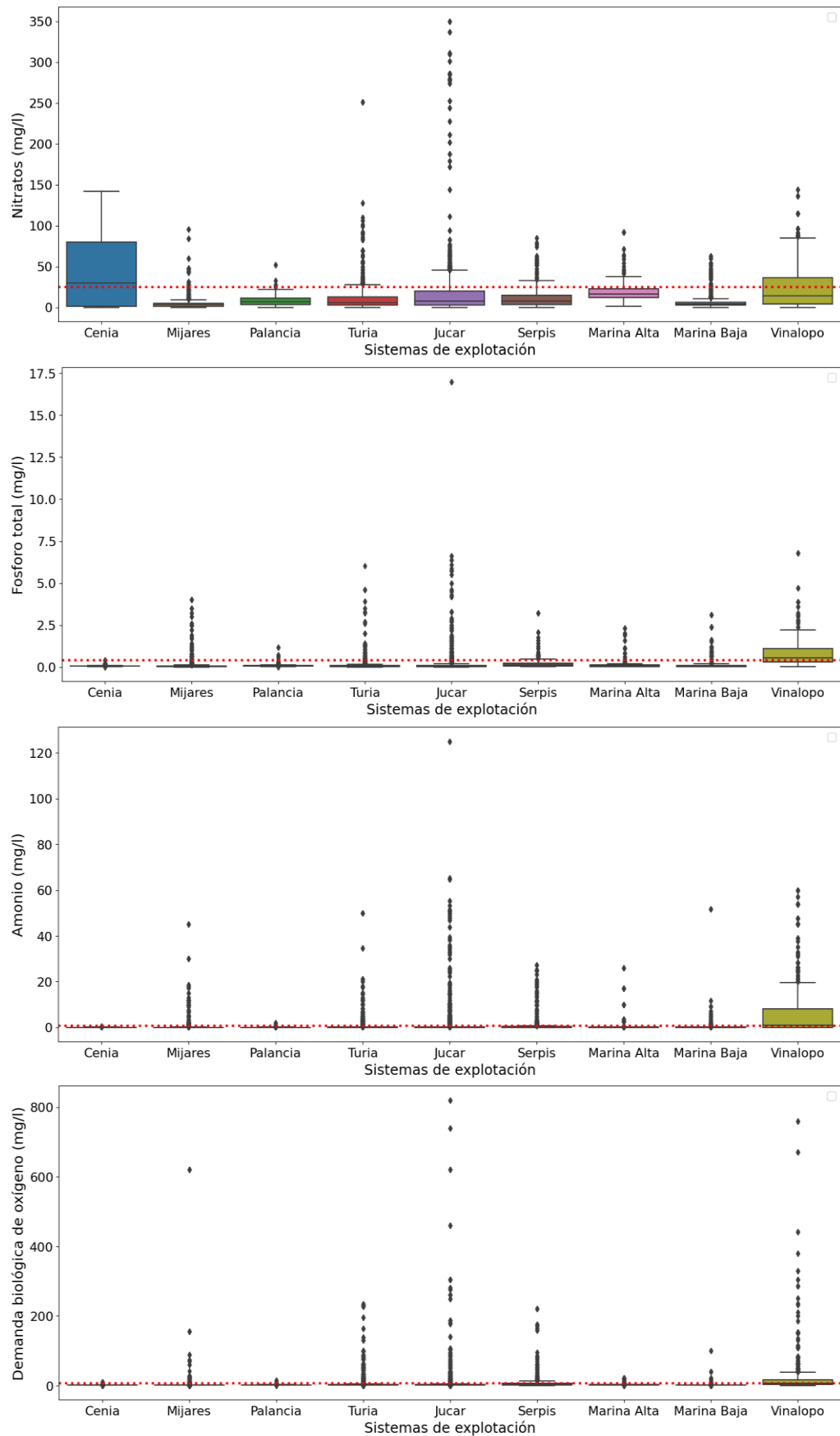


Figura 10. Variación en la concentración de nitratos, fosforo, amonio y DBO₅ en el agua superficial por sistemas de explotación en la Demarcación Hidrográfica del Júcar en el periodo 1990-2022. Fuente propia.

1.4 Metodología

Esta tesis está compuesta por tres artículos de investigación donde se aplican modelos de hidrología, calidad del agua y aprendizaje automático para abordar problemas relacionados con la calidad del agua superficial de la DHJ. Cada estudio recopila datos relevantes, sobre la calidad del agua, la cantidad de agua, condiciones climáticas o variables ecológicas, según el caso de estudio. Las fuentes de datos que sustentan esta investigación proceden de diversos repositorios, como datos climáticos históricos de AEMET, los datos de redes hidrográficas, datos de infraestructuras, datos de suministro y demanda de agua, mediciones de concentración de nutrientes y características de los vertidos provienen del Sistema de Información del Agua de la CHJ (SIA Júcar; <https://aps.chj.es/siajucar/>). En la tabla 2 se presentan los principales aspectos de la metodología de cada uno de los tres artículos que comprenden esta tesis.

El primer estudio “Integrated surface-groundwater modeling of nitrate concentration in Mediterranean rivers, the Júcar River Basin District, Spain” hace énfasis en como la interacción entre las aguas superficiales y las aguas subterráneas desempeñan un papel crucial en el aporte de agua en la red fluvial y por lo tanto influyen en la calidad del agua. Por otro lado, también se destaca la presión a la que se encuentran sometidas las masas de agua por los vertidos orgánicos, urbanos y de vertederos. Además, la influencia de la contaminación difusa procedente del uso del suelo, incluidos los cultivos de regadío y las zonas urbanas, afecta a una parte significativa de las masas de agua superficiales.

En esta primera fase de la investigación se emplearon dos modelos de calidad del agua superficial a gran escala, PATRICAL y RREA (descritos en la sección 1.2.4 de este capítulo), para simular el transporte de nitratos en el ciclo hidrológico y evaluar la calidad del agua. PATRICAL opera en un paso temporal mensual y considera las interacciones río-acuífero, mientras que RREA complementa a PATRICAL incluyendo la gestión de embalses, las demandas agrícolas y urbanas y los cambios en el régimen de caudales. Se llevan a cabo procesos de calibración y validación para evaluar la capacidad de los modelos de simular con precisión el caudal y la concentración de nitratos. Para evaluar el rendimiento de los modelos se utilizan varios indicadores estadísticos, como el bias relativo (PBIAS), la eficiencia de Nash-Sutcliffe y el indicador de eficiencia de Kling-Gupta modificado (KGEM). El estudio también evalúa el rendimiento de la clasificación del estado de los nitratos mediante una tabla de contingencia y medidas como la precisión (ACC), el sesgo, el índice de éxito (SR) y la especificidad (SP). Además, se caracteriza la contribución de la transferencia de nitratos desde el agua subterránea al río basándose en las aportaciones desde el acuífero y la concentración de nitratos en el acuífero. Las diferentes formaciones geológicas afectan a la dinámica de la contaminación debido a las diferentes velocidades de transporte. En resumen, el primer artículo proporciona un enfoque global para comprender y modelizar la concentración de nitratos en los ríos mediterráneos, centrándose en la DHJ, teniendo en cuenta diversos factores hidrológicos, geológicos y de uso del suelo.

El segundo estudio “Effect of climate change on the water quality of Mediterranean rivers and alternatives to improve its status” aborda los efectos del cambio climático y diferentes escenarios de reducción de las cargas puntuales y difusas sobre la calidad del agua en la DHJ. La metodología de investigación se desarrolla a través de las siguientes fases: 1) En primer lugar, se acoplan los modelos hidrológicos y de calidad del agua, PATRICAL y RREA, integrando así el

comportamiento hidrológico de la cuenca, la interacción río-acuífero y la evaluación de la calidad del agua. Estos modelos se combinan para abarcar diversas facetas del ciclo hidrológico, lo que permite una comprensión global del complejo sistema. 2) Se obtiene un escenario a largo plazo (2070-2100) siguiendo el RCP8,5 que incluye las futuras anomalías de temperatura y precipitación en los modelos; 3) Utilizando los cambios proyectados se generan los nuevos escenarios de calidad y cantidad del agua; 4) Se incluyen los escenarios futuros con porcentaje de reducción de la contaminación difusa y puntual; 5) Se evalúa el estado de los contaminantes en las aguas superficiales bajo el cambio climático y con los escenarios de reducción de la contaminación en el futuro lejano; y finalmente, 6) se determina la relación entre calidad y cantidad del agua en la línea de base y bajo el cambio climático. El rendimiento de los modelos se evalúa mediante una matriz de confusión que cuantifica la precisión, el sesgo, la tasa de éxito y la especificidad.

Los escenarios de reducción de la contaminación difusa y puntual oscilan entre el 25% y el 100%, lo que permite conocer la eficacia de las posibles medidas de mitigación. Para determinar el estado de los contaminantes en las masas de agua se calcula la tasa de fallo, la cual determina el porcentaje que la masa de agua incumple el límite permitido en el tiempo. Esta metodología ayuda a, identificar las zonas de alto riesgo. También se determina la interacción entre el caudal y la calidad del agua a través del método del umbral, mostrando el comportamiento de las variables de calidad del agua con diferentes condiciones de caudal. En resumen, esta metodología de investigación ofrece un marco global para comprender las complejas relaciones entre el cambio climático, la hidrología y la calidad del agua en la DHJ. Mediante el acoplamiento de modelos hidrológicos y de calidad del agua y el análisis de diversos conjuntos de datos, este estudio profundiza en los impactos del cambio climático, ofreciendo valiosas perspectivas para la gestión sostenible de los recursos hídricos ante un clima en evolución.

El tercer estudio “Machine learning models to predict nitrate concentration in a river basin”, presenta un enfoque novedoso para predecir la concentración de nitratos en aguas superficiales dentro de la cuenca del río Júcar, empleando modelos de aprendizaje automático, análisis de datos y técnicas de selección de características. La metodología comienza con la selección de 19 variables clave, que abarcan factores climáticos, hidrológicos, hidrogeológicos, ecológicos, de calidad del agua y antropogénicos, como variables de entrada para modelizar la concentración de nitratos en las aguas superficiales. Para ello se utilizan dos algoritmos de aprendizaje automático, RF y XGBoost. El estudio incluye una fase exhaustiva de preprocesamiento de datos que consiste en dividir la base de datos en dos grupos, calibración y validación, excluyendo los registros que contienen valores perdidos para garantizar la solidez del entrenamiento y las pruebas del modelo. Una faceta esencial de este enfoque es el proceso de selección de características, que emplea la correlación de Pearson, la información mutua y el algoritmo BorutaShap para identificar la combinación de entradas más influyente para la estimación del nitrato. Esto mejora la precisión de los modelos y la eficiencia computacional. Posteriormente, los modelos RF y XGBoost se calibran y validan mediante validación cruzada K-fold con 10 repeticiones. La optimización de los hiperparámetros se consigue mediante una búsqueda en cuadrícula, refinando las capacidades predictivas del modelo. Para evaluar el rendimiento de los modelos se emplea la eficiencia de Kling-Gupta modificada y sus componentes. Este enfoque de evaluación permite un análisis en profundidad de la capacidad de los modelos para replicar la dinámica temporal y la distribución de la concentración de nitratos en la cuenca del río Júcar. La metodología presentada ofrece un marco robusto para la predicción de la concentración de nitrato en aguas superficiales, facilitando la toma de decisiones informadas de gestión ambiental en esta región ecológicamente diversa.

Tabla 2.Principales aspectos de la metodología de los tres artículos

Aspecto metodológico	"Integrated Surface-Groundwater Modeling"	"Effect of Climate Change on Water Quality"	"Machine Learning Models for Nitrate Prediction"
Ubicación del estudio	Demarcación hidrográfica del Júcar	Demarcación hidrográfica del Júcar	Cuenca del río Júcar
Enfoque y objetivo	Modelización de la concentración de nitratos integrando la relación río-acuífero	Evaluar el efecto del cambio climático en la calidad del agua a largo plazo por medio de la modelación hidrológica	Predicción de la concentración de nitrato utilizando algoritmos de aprendizaje supervisado y métodos de selección de características.
Variables de calidad del agua evaluados	Nitrato	Nitrato, amonio, fosforo, DBO ₅	Nitrato
Variables consideradas	Factores hidrogeológicos, antropogénicos, climáticos	Factores hidrogeológicos, antropogénicos, variación climática a largo plazo	factores climáticos, hidrológicos, hidrogeológicos, ecológicos, de calidad del agua y antropogénicos
Modelos empleados	PATRICAL y RREA	PATRICAL y RREA	Random forest, XGBoost
Métodos estadísticos		Enfoque de cambio Delta	Correlación de Pearson, información mutua algoritmo BorutaShap
Evaluación del rendimiento del modelo	Bias, Nash-Sutcliffe Kling-Gupta (KGEM), matriz de confusión	Matriz de confusión	Kling-Gupta (KGEM), función de densidad de probabilidad

2. Artículo 1. Modelación integrada de aguas superficiales y subterráneas para la determinación de la concentración de nitratos en la Confederación Hidrográfica del Júcar

2.1 Resumen

Este estudio se realizó con el objetivo de determinar las principales fuentes de entrada de nitratos en las masas de agua superficiales mediante un análisis del uso del suelo, las actividades agrícolas y urbanas, y los procesos hidrológicos de la DHJ. Para alcanzar este objetivo se acoplaron dos modelos, el primero de simulación hidrológica y calidad de agua (PATRICAL) y el segundo modelo de agua superficial a gran escala (RREA). Para evaluar la capacidad predictiva de las concentraciones de nitrato se realizó un análisis desde la perspectiva de detección de las masas que no cumplen con un buen estado, usando una tabla de contingencia 2x2 para eventos dicotómicos. Se encontró una precisión y sensibilidad cercana a los valores óptimos. Los resultados indican que la carga generada por contaminación difusa corresponde al 99% de la carga total en las masas de agua. Al contrario, las cargas puntuales no generan un impacto en el estado de nitratos del agua superficial. Por otro lado, el 16% de los acuíferos de la DHJ tiene una influencia directa en el mal estado de nitratos. Como consecuencia, la variación en la concentración de nitratos en las masas de agua superficiales está estrechamente relacionada con el uso del suelo y la influencia de la relación río-acuífero. El acople de los modelos utilizados en este estudio permitió identificar las fuentes de contaminación, simular la concentración de nitratos en aguas superficiales y subterráneas.

En la figura 11 se muestra el flujo de trabajo realizado para el acople de los modelos hidrológicos y de calidad del agua con el fin de comprender el transporte y transformación de los nitratos en la DHJ. El primer paso es la recolección de los datos de entrada a los modelos, la información más relevante es la precipitación, temperatura, uso del suelo, características hidrológicas y los excedentes de nitrógeno en el suelo. Con estos datos se configuró el modelo PATRICAL. Este modelo discretiza el área de estudio en celdas e incorpora factores como escorrentía de la cuenca, recarga de aguas subterráneas, extracciones y las interacciones entre ríos y acuíferos. PATRICAL simula el flujo de agua y de nitratos en la cuenca, teniendo en cuenta parcialmente las actividades humanas que podrían alterar las condiciones de flujo y de masa. Las salidas de PATRICAL son las cargas de nitratos por contaminación difusa y las aportaciones de flujo en las masas de agua superficial.

El siguiente paso es obtener datos sobre los vertidos municipales e industriales, los tratamientos de depuración de las EDAR y el número de habitantes equivalentes. Con estos datos y los resultados del modelo PATRICAL, se configura el modelo RREA. Una vez configurado, el modelo de calidad del agua simula el transporte de nitratos a través del sistema hidrológico, considerando cómo diversos procesos afectan las concentraciones de nitrato en los cuerpos de agua. El software Python fue utilizado para automatizar los procesos de desacumulación de cargas y aportaciones y transformar las salidas de PATRICAL en el formato necesario para RREA.

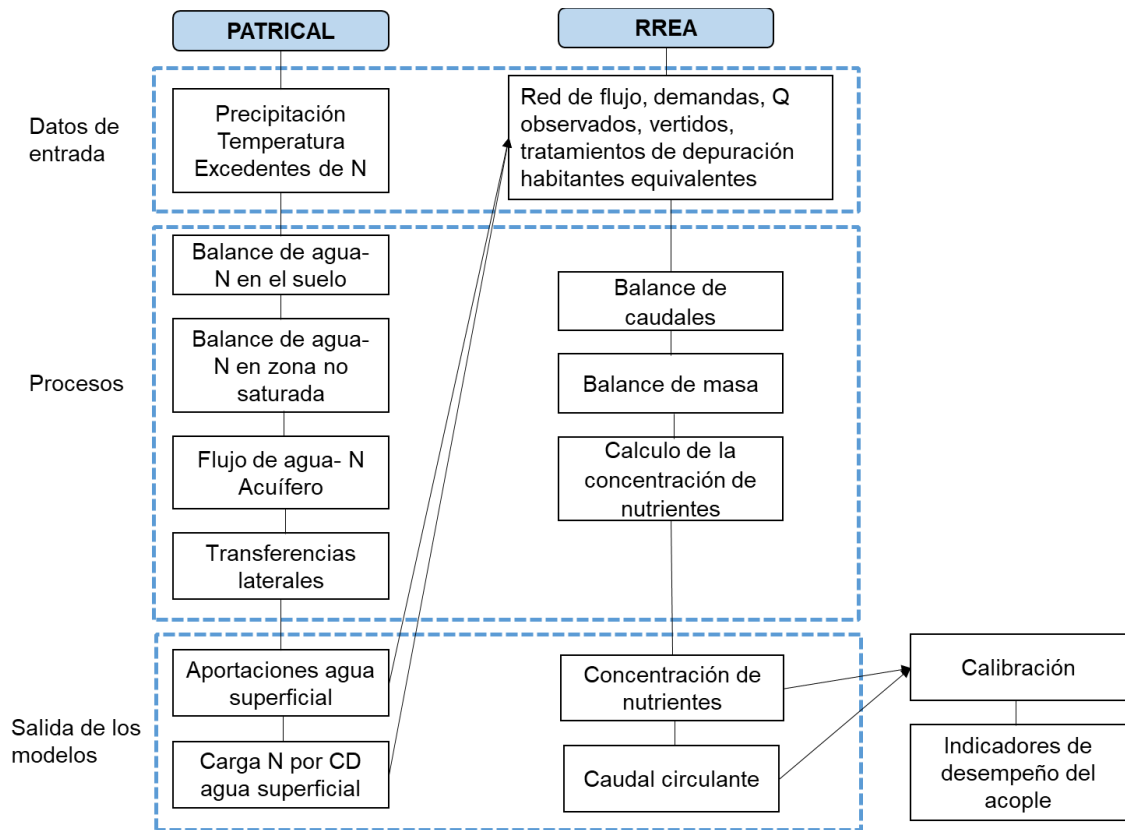


Figura 11. Variables de entrada y acople de los modelos PATRICAL y RREA. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).

El proceso de calibración del acople de los modelos es secuencial y se basa en evaluar la capacidad de los modelos para predecir el estado de la concentración de nitratos en las masas de agua, estimar el error estadístico y reproducir las interacciones río-acuífero. Para garantizar la precisión de los modelos, estos se calibraron y validaron utilizando datos observados sobre el flujo de agua y las concentraciones de nitrato de estaciones de monitoreo de la DHJ.

Este estudio aporta un análisis integral de la dinámica del nitrato teniendo en cuenta la mayor parte de elementos que afectan la contribución de nitratos a los flujos de agua superficiales en la DHJ. Entender como la relación río-acuífero influye en la concentración de nitratos es determinante en la toma de decisiones en la gestión del uso conjunto de aguas subterráneas y superficiales. Además, los resultados permiten la identificación de puntos clave para focalizar las medidas de mitigación y ser utilizados en la planificación hidrológica de la DHJ.

A continuación, se presenta la versión de autor del siguiente artículo, con el permiso de todos los coautores:

Dorado-Guerra DY, Paredes-Arquiola J, Pérez-Martín MÁ, Tafur Hermann H. Integrated Surface-Groundwater Modelling of Nitrate Concentration in Mediterranean Rivers, the Júcar River Basin District, Spain. *Sustainability*. 2021; 13(22):12835. <https://doi.org/10.3390/su132212835>.

2.2 Integrated surface-groundwater modelling of nitrate concentration in Mediterranean rivers, the Júcar River Basin District, Spain (versión de autor)

Diana Yaritzza Dorado-Guerra ^{1*}, Javier Paredes-Arquiola¹, Miguel Ángel Pérez-Martín¹ and Harold Tafur Hermann²

¹Research Institute of Water and Environmental Engineering (IIAMA), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

²Facultad de Ciencias Agropecuarias, Universidad Nacional de Colombia, Palmira, Colombia.

*Correspondence: diadogue@doctor.upv.es;

Abstract

High nutrients discharges from groundwater (GW) into surface water (SW) have multiple undesirable effect on river water quality. With the aim to estimate the impact of anthropic pressures and river-aquifer interactions on nitrate status in SW, this study integrates two hydrological simulation and water quality models. PATRICAL models SW-GW interactions and RREA models streamflow changes due to human activity. The models were applied to the Júcar River Basin District (RBD), where 33% of the aquifers have a concentration above 50 mg NO₃-/L. As a result, there is a direct linear correlation between the nitrate concentration in rivers and aquifers (Júcar $r^2=0.9$, and Turia $r^2=0.8$), due to in Mediterranean basins like these the main amount of rivers flows come from groundwater discharges. The concentration of nitrates in rivers and GW tends to increase downstream of the district, where artificial surfaces and agriculture are concentrated. The total NO₃- load to Júcar RBD rivers was estimated at 10,202 tN/year (239 kg/km²/year), from which 99% is generated by diffuse pollution, and 3,378 tN/year (79 kg/km²/year) is discharge into the Mediterranean Sea. Changes in nitrate concentration in the district's rivers are strongly related to the source of irrigation water, river-aquifer interaction and flow regulation.

Keywords: aquifer-river interactions; diffuse pollution; point sources; surface water; water quality models.

1. Introduction

Water crisis are not only caused by droughts and shortages of the resource, but also by the pollution and water quality deterioration, which reduces the quantity of safe water in many regions of the world (FAO and IWMI, 2018). As a result, a challenge faced by all countries is a reduction in the concentrations of pollutants in surface water (SW) and groundwater (GW) (Huang et al., 2014)-(Singh et al., 2022a). Several measures have been implemented to decrease the concentration of nitrates in water bodies around the world. The European Union has implemented some legislative instruments designed to protect water quality (Bouraoui and Grizzetti, 2014), such as the Nitrate Directive (1991), Urban Waste Water Treatment Directive

(1991), and the Water Framework Directive (WFD) in 2000. Despite the measures that were taken, in many areas, the water quality did not reach a good status (Harrison et al., 2019)(Wuijts et al., 2021).

The most important source of nitrate is the agriculture which generates diffuse pollution, followed by point pollution with urban and industrial discharges (Evans et al., 2019)-(Cruz et al., 2019). The nitrogen accumulated in soil leaches to water bodies through runoff or percolation, then, hydrology is the means of transport until it is seen as a pollutant (Cresswell, 2004). Nitrate transport in water is influenced by the interaction between SW and GW, as this interaction forms the link between land activities and aquatic ecosystems (Harvey, Judson W., Gooseff, 2015)(Conant et al., 2019).

Monitoring pollution sources and nitrate loading with a high spatial and temporal resolution is challenging, as a result, integration of large-scale hydrological models of rainfall-runoff and water quality have been widely used. Among these are SWAT (Arnold et al., 1998), MODFLOW (Niswonger et al., 2005), SHETRAN (Ewen et al., 2000), QUAL2E & QUAL2K (Park and Lee, 2002), STICS-MODCOU (Ledoux et al., 2007), and PRZM-GW (EPA, 2012). A complete review of models used in pollution estimation in Europe was conducted by (Bouraoui and Grizzetti, 2014). Many of the hydrological models only consider the base flow component of the aquifers, or river-aquifer interactions are not represented. This introduces further uncertainty in the runoff calculation. However, the discharge of GW into the rivers is considered important in arid and semi-arid areas as it is part of the non-stationarity of the rain-runoff relationship, and it influences the quality of SW and the well-being of aquatic ecosystems (Cresswell, 2004),(Krause et al., 2014)(Madlala et al., 2019).

Several studies have evaluated the SW-GW interactions in watershed management and their impact on water quantity and quality. As a result, GW discharges with high nutrient levels are considered as a source of SW pollution and ecosystem damage (Guggenmos et al., 2011) (Lee et al., 2020). Understanding the effects of SW-GW interactions is a key factor in the management of water resources in GW dependent areas on to supply the demands; however, it is not always considered in decision-making (Xiao et al., 2014), (Teng et al., 2018). For this reason, it is a challenge to determine how GW discharges can impact the nitrate concentration in SW bodies.

Hydrological variability and water scarcity in the Júcar River Basin District (RBD) in Spain have made necessary the joint use of GW and SW to satisfy water demands, in some cases leading to the overexploitation of water resources (Gómez-Martínez et al., 2018). In general, the total contribution of the Júcar RBD fluvial network comes mostly from GW runoff. Although nitrate concentration in GW bodies is stabilized without upward trends except for some deep aquifers (Pérez-Martín et al., 2016), 33% of the aquifers have a nitrate concentration above the threshold of good status ($\text{NO}_3^- < 50 \text{ mg/L}$) (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015c). As a consequence, Júcar RBD has water quantity and quality problems.

Accordingly, the main objective of this study was to estimate the influence of the SW-GW interactions on nitrate concentration and to determine the sources of nitrate pollution in the Júcar RBD SW bodies. The following research questions are covered: (1) How nitrate transfer from the aquifer affects spatial-temporal variation of the concentration of nitrates in the rivers, and (2) what the sources of pollution in the Júcar RBD are. To answer the above research questions, two models that integrate the SW-GW interactions and water quality were linked together. With the combination of the models, it is expected that the contrast of results will

provide less uncertainty. First, the PATRICAL model (Spanish acronym for “Precipitation Input in Network Sections Integrated with Water Quality; (Pérez-Martín et al., 2016), (Pérez-Martín et al., 2014)) integrates river-aquifer interaction for medium-large watershed. The PATRICAL output is the starting point for the second large-scale surface water quality model RREA (Spanish acronym for “Rapid Response to the Ambient State”; (Paredes-Arquiola, 2021)). The RBD authorities in Spain have extensively employed PATRICAL and RREA in the construction of the hydrological plans and in the implementation of the WFD. Additionally, it has been used to evaluate of climate change impacts on water resources (Estrela et al., 2012), to improve the drought’s indicators system in the Júcar RBD (Ortega-gómez et al., 2018), and to observed changes in the hydrology in the Mediterranean side of Spain (Gómez-Martínez et al., 2018). In previous works, RREA was used to quantify the effects of the main existing pressures on the receiving waters in the Middle Tagus Basin in Spain (Bolinches et al., 2020). Among the multiple benefits of these models, they can be used to identify pollution sources, simulate nitrate concentration in surface and groundwater, and assess the efficiency of management measures to prevent water degradation.

In the calibration of the models, the database of nitrate concentration and the evaluation of the status of the water bodies carried out by the Júcar RBD were used. To evaluate the simulated capacity of the nitrate status, an analysis was made from the perspective of detection of the water bodies that do not comply with a good status, using a 2x2 contingency table for dichotomous events (Wilks, 2007). The median variation of nitrate concentration in the main fluvial course of the Júcar and Turia rivers is presented and the pollution sources are identified. This study provides a comprehensive analysis taking into account most of the elements that affect the contribution of nitrates to SW bodies in the Júcar RBD. Understanding how the SW-GW interactions influence the nitrates concentration is critical to manage the conjunctive water use of SW and GW. In addition, the results will allow the identification of key points to focus on mitigation measures and will be used in hydrological planning for the 2022-2027 cycle.

2. Materials and Methods

2.1 Study location

The Júcar RBD is located in the east of the Iberian Peninsula (Spain) on the Mediterranean side, with an area of 42,735 Km². The hydrographic network is made up of nine water resource systems (WRS or system) that drain into the Mediterranean Sea, and are divided into 303 river water bodies (SW-river) (Figure 1a). The WRS of the rivers Júcar and Turia covers nearly 69% of the total area of the district. The climate varies from humid to semi-arid, with the presence of droughts and a concentration of approximately half of the annual rainfall in autumn on the coastal strip (Ortega-gómez et al., 2018). The average annual pluvial precipitation is 485 mm/year, with a spatial range of 339 mm/year in the Vinalopó-Alacantí (hereafter Vinalopó), and 743 mm/year in Marina Alta.

The total contribution (4070 Hm³/year) of the Júcar RBD fluvial network comes mostly from GW runoff (2983 Hm³/year), hence the importance of GW in this district (Gómez-Martínez et al., 2018). This can be explained due to the surface area covered by GW bodies (40,822 km²), 72% of which are permeable. The predominant material in 90% of the district geological formations is carbonated, with substantial subterranean drainage. However, quaternary detrital formations predominate in the coastal plains of the area, which contributes pollution problems due to the lower rate of transportation (Ferreira et al., 2016). SW-GW interaction in the SW-rivers is classified as follows: 78% receives discharges from the aquifer, considered as gaining stream;

18% are SW-rivers where the river infiltrates resources into the aquifer, considered as losing; the remaining are considered as variable, where one situation or another occurs depending on the time of the year. A detailed description of the SW-GW interaction in the Júcar RBD can be found in (IGME-DGA, 2012).

The land in the Júcar RBD is occupied by 49% of forest areas and open spaces, agriculture represents 36% of land use, 3% are artificial surfaces and 12% are wetland and water bodies (Figure 1b) (CLC, 2018). Agriculture is the activity with the highest water resource requirement (80% of total demand) and the third most important economic activity in the district (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015a).

The Pressure Inventory of the Júcar Hydrological Plan (HP) (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015b) reports that 63% of the SW-rivers are under significant pressure from organic, urban and landfill discharges. The pressure of diffuse pollution by land use in which large areas are found in irrigation crops, urban areas, and also livestock, affect 60% of SW bodies. On the other hand, aquifers with good nitrate status ($\text{NO}_3^- < 50 \text{ mg/L}$) represent 77% of all GW bodies, while 33% are impacted GW bodies. Pollution problems in the rivers and aquifers are located along the coastline and of the adjacent inland strip (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015c).

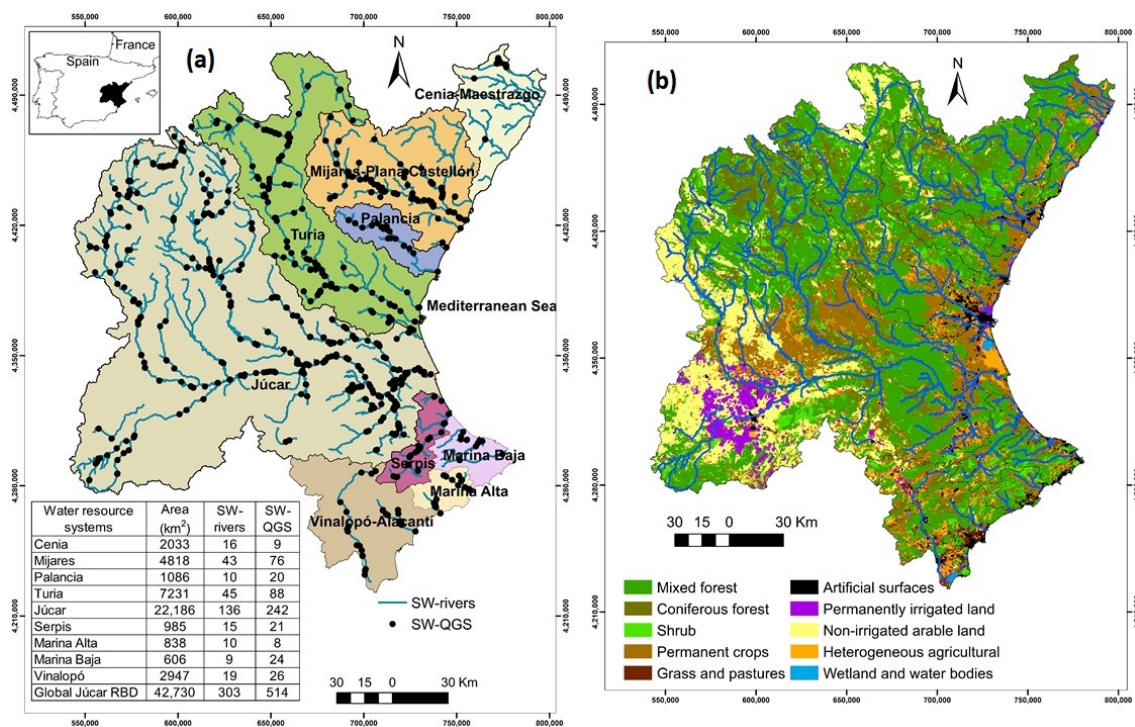


Figure 1. Water resource systems in the Júcar RBD, surface water bodies and water quality gauging stations (a) and land use map (b). SW-rivers: surface water bodies with river category; SW-QGS: surface water quality gauging stations.

Characteristics of the Júcar RBD were collected from the following sources: land use (CORINE Land Cover System 2018); geology map (Spanish Geological Survey lithographic map); 100 x 100 m² digital elevation model (Spanish Army Geographic Centre); water hydrographic network and water demands (Water Information System for the Júcar RBD, “SIA Júcar” in Spanish: aps.chj.es/siajucar/, accessed on March 26 2021); and identification of losing and

gaining rivers in the Júcar RBD (Geological and Mining Institute of Spain; (IGME-DGA, 2012), (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015d)).

2.2 Water quality models

PATRICAL (Pérez-Martín et al., 2016), (Pérez-Martín et al., 2014) is a large-scale, conceptual model, with a monthly time step, that discretizes the territory with a resolution of 1 km x 1 km. The water quality component simulates nitrate transport through the hydrological cycle in the entire basin. This model includes the SW-GW interaction as it takes into account irrigation returns that recharge aquifers, lateral transfers among aquifers, and water movement through the river network. However, PATRICAL only reproduces part of the altered hydrological cycle, as it does not include the management of infrastructure or the modifications produced in the flow regime. Inputs to PATRICAL are monthly pluvial precipitation; air temperature; urban and industrial discharges to the GW bodies; nitrogen surplus in the soil; and GW withdrawals (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015a). Data set employed in the PATRICAL model is shown in Table 1. Outputs of PATRICAL are streamflow accumulated time series, GW levels, and total nitrate loads from diffuse pollution in rivers and aquifers. The schematic with the steps carried out by the model is shown in Figure 2a. and detailed in the Appendix A. A more extensive description of PATRICAL model and the parameters used is provided in (Pérez-Martín et al., 2016) (Pérez-Martín et al., 2014).

Table 1. Data set employed in the PATRICAL and RREA models. NO₃⁻-SW: nitrate concentration in surface water (mg/L); NO₃⁻-GW: nitrate concentration in groundwater; Q: streamflow (m³/s); P: pluvial precipitation (mm); T: temperature (°C); N-soil: nitrogen surplus in soil (Kg N/ha); V discharge: point discharge volume (m³/year); PE: population equivalent.

Data provider	Data type	Time step	Monitoring Points	Period extent
Water Information System for the Júcar RBD (“SIA Júcar” in Spanish: aps.chj.es/siajucar/ , accessed on March 26 2021)	NO ₃ ⁻ -SW NO ₃ ⁻ -GW Q	Monthly Monthly Monthly	514 1874 121	2000-2018 2000-2018 2000-2018
SAIH Precipitation stations (saih.chj.es , accessed on March 26 2021) and Temperature stations from and National Meteorological Agency (Aemet: www.aemet.es , accessed on March 26 2021)	P T	Monthly Monthly	976 456	1980-2018 1980-2018
Spanish Ministry for Agriculture, Fisheries and Food (“MAPA” in Spanish; (MAPA, 2018 (MAPA, 2018))	N-soil	Annually	-	2000-2015
National census of discharges (MITECO: www.miteco.gob.es , accessed on March 26 2021)	V discharge PE	Annually Annually	884	2016-2018 2016-2018

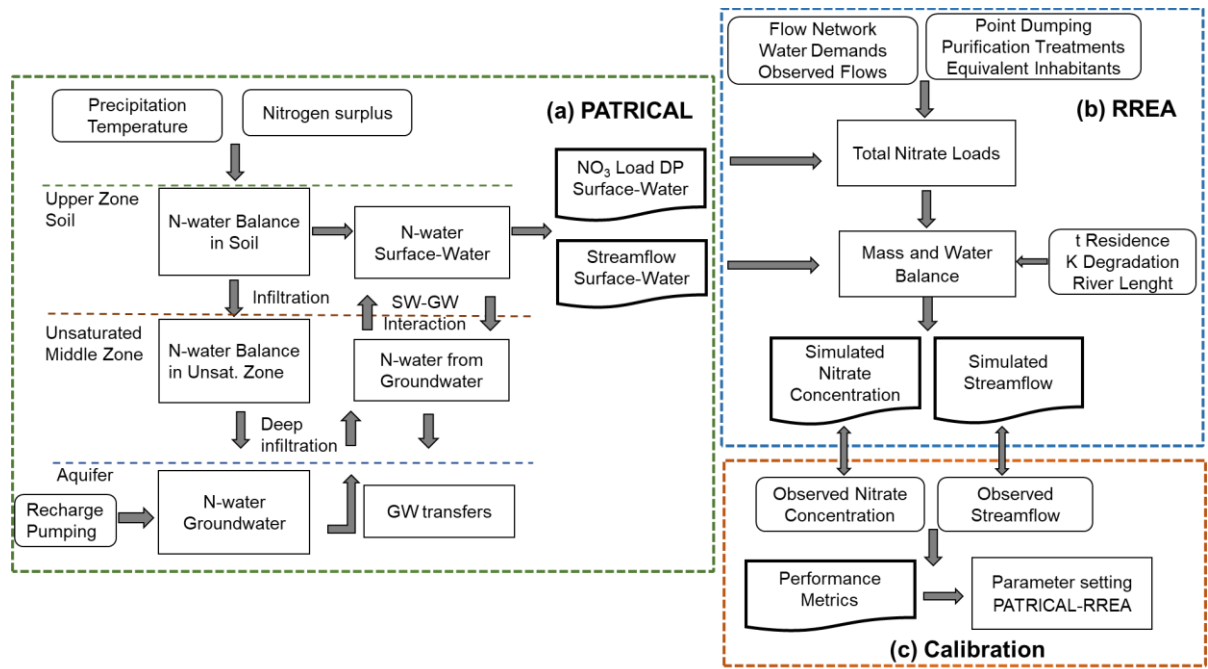


Figure 2. PATRICAL (a) and RREA (b) models' structure and variables. Evaluation of simulation performance metrics (c). Rectangles with smoothed edges are the input variables to the model, the rectangles represent storages, and the document flowchart symbol represents the outputs of the process. DP: diffuse pollution; GW: groundwater; K: pollutant degradation constant N-water: nitrogen in the water resources; SW: surface water; t: time of residence of nitrate.

The information obtained from PATRICAL is the starting point for the second large-scale surface water quality model RREA. The two models complement each other, as RREA allows to include reservoirs management and measurement regulation, agricultural and urban demands, and changes in the streamflow regime effects. A series of algorithms were developed using Python software (Van Rossum, 1999) to automate decumulation loads and streamflow processes (PATRICAL output).

RREA estimates concentrations of pollutants in surface water bodies considering the load contributed to each SW-rivers, the pollution coming from upstream and the possible degradation occurring in the water body itself. Input variables to RREA are: physical characteristics of the hydrographic network; water demands (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015a); streamflow records of rivers and reservoirs; diffuse nitrate load (output PATRICAL); streamflow time series (output PATRICAL); point discharge; and degradation constant by pollutant. Data set employed in the RREA model is show in Table 1. Point sources of nitrate were entered into the model by linking the authorized discharge location of Wastewater treatment plants (WWTP) and the SW-rivers into which they discharge. Output variables are the time series of streamflow and nitrate concentration circulating through the SW-rivers under conditions altered by human activities. The general scheme of RREA is shown in Figure 2b and detailed in the Appendix A.

2.3 Calibration

The parameters were calibrated by an iterative process taking into account the following: 1). To assess the skill of the models to simulate the nitrate status of the water bodies; 2). To

estimate the statistical error in order to obtain a greater number of SW-rivers with satisfactory performance in the simulation of streamflow and nitrate concentration; and 3). To represent nitrate load generated by point and diffuse pollution.

In previous works, the hydrological component of PATRICAL was calibrated and validated by Pérez-Martín et al. (Pérez-Martín et al., 2014), who reported a satisfactory behaviour of the model for all evaluated water bodies. In addition, improvements have been made to the groundwater component and the SW-GW interactions, finding better suitable between the simulated and observed flows concerning previous calibration (Pérez-Martín et al., 2016).

The results of the model under an altered regime were compared with the observed streamflow and nitrate concentration (SIA Júcar: aps.chj.es/siajucar/, accessed on March 26 2021) in the calibration process. The Python software (Van Rossum, 1999) was used to calculate the main descriptive statistics (25%, 50%, and 75% quantiles, mean and standard deviation). The evaluations used the dataset median of observed and simulated in the SW-rivers for greater robustness and to avoid outliers. To check the consistency of the data, automatic graphs were generated with the time series of the nitrate concentrations and streamflow in each SW-rivers.

The statistical error was calculated using three indicators. First, the relative bias (PBIAS) shows the simulation deviation expressed as a percentage. In addition, it differs from other indicators because it has a specific classification for streamflow and water quality components. The second is the Nash-Sutcliffe efficiency (NSE), which determines the relationship between the error variance of the simulated data and the variance of the observed data (Moriasi et al., 2007). The NSE ranges from $-\infty$ to 1 and the optimal value is 1. Finally, the indicator Modified Kling-Gupta Efficiency (KGEM) (Eq.1) decomposes the bias into three different terms, r represents the correlation coefficient between the simulated and observed time series, β is the ratio between the simulated and observed means (μ) (Eq. 2), and γ is the ratio of the coefficients of variation of both time series (Eq. 3). The optimal value for each of the three components of the KGEM is 1 (Gupta et al., 2009)(Kling et al., 2012).

$$KGEM = 1 - \sqrt{(r - 1)^2 + (\beta - 1)^2 + (\gamma - 1)^2} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\mu_{sim}}{\mu_{obs}} \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{CV_{sim}}{CV_{obs}} \quad (3)$$

2.4 Nitrate status classification performance

To assess the skill of the models to simulate the nitrate status, a 2x2 contingency table for dichotomous events was used (Wilks, 2007). This table allows assessing the performance of the models to evaluate the status of water bodies based on the nitrate concentration values. For this purpose, nitrate status was classified in the complete time series of simulated and observed data for each SW river, considering the threshold value of 25 mg NO₃⁻/L (MMA, 2008), and using the same length of data in both series. In this way, a matrix of discrete non-probabilistic values was obtained as shown in Table 2.

Table 2. Contingency table to assess nitrate status classification performance of PATRICAL/RREA models.

		Observed data	
		Good status (NO ₃ ⁻ ≤ 25 mg/L)	Poor status (NO ₃ ⁻ > 25 mg/L)
Simulated data	Good status	True Positive (TP)	False Positive (FP)
	Poor status	False Negative (FN)	True Negative (TN)

Four different measures were used to assess the skill of the models to simulate nitrate status: the Accuracy (ACC) assesses the model performance to reproduce an event correctly and was calculated using Eq. (4), ACC ranges from 0 to 1, and 1 is the best value; the bias measured is the ratio of the simulated mean and observed mean Eq. (5). Bias ranges from 0 to infinite, and 1 is the best value; the Success Ratio (SR) provides information on the proportion of TP in the whole time series (Eq. 6) (Wilks, 2007)(Madrigal et al., 2018); and in contrast, specificity (SP) which is the proportion of TN correctly classified in the simulation (Eq. 7) (Sokolova and Lapalme, 2009). For the indicators SR and SP, the best value is 1 and the worst is 0.

$$ACC = \frac{TP+TN}{TP+FN+FP+TN} \quad (4)$$

$$BIAS(TC) = \frac{TP+FP}{TP+FN} \quad (5)$$

$$SR = \frac{TP}{TP+FP} \quad (6)$$

$$SP = \frac{TN}{TN+FP} \quad (7)$$

3. Results and Discussion

3.1 Calibration

Streamflows and nitrate concentrations were jointly calibrated in the six main water resource systems of the Júcar RBD. The values obtained for the three statistical indicators are shown in Figure 3. According to the PBIAS indicator, the streamflow calibration provided a good fit between simulated and observed values in the Mijares, Turia, Júcar, and Vinalopó; and satisfactory fit in Palancia and Serpis. For nitrate concentration, a very good fit was obtained in Turia, Júcar, Serpis; a good fit in Palancia, and a satisfactory fit in Mijares and Vinalopó.

Based on the NSE values for the monthly streamflow, the fit was satisfactory in Mijares, Turia, and Júcar, whereas in Palancia, Serpis, and Vinalopó the performance was unsatisfactory. NSE values for the nitrate concentration in Mijares, Palancia, and Vinalopó were below zero; whereas in Júcar, Turia, and Serpis, positive values were obtained, which indicates better behaviour of the model in the simulation of nitrate concentration. The KGEM indicator and the three components in the streamflow performance was close to the optimum in most of the

systems evaluated, except in Vinalopó (Figure 3c), which also presented a ratio between coefficients of variation (γ) close to zero.

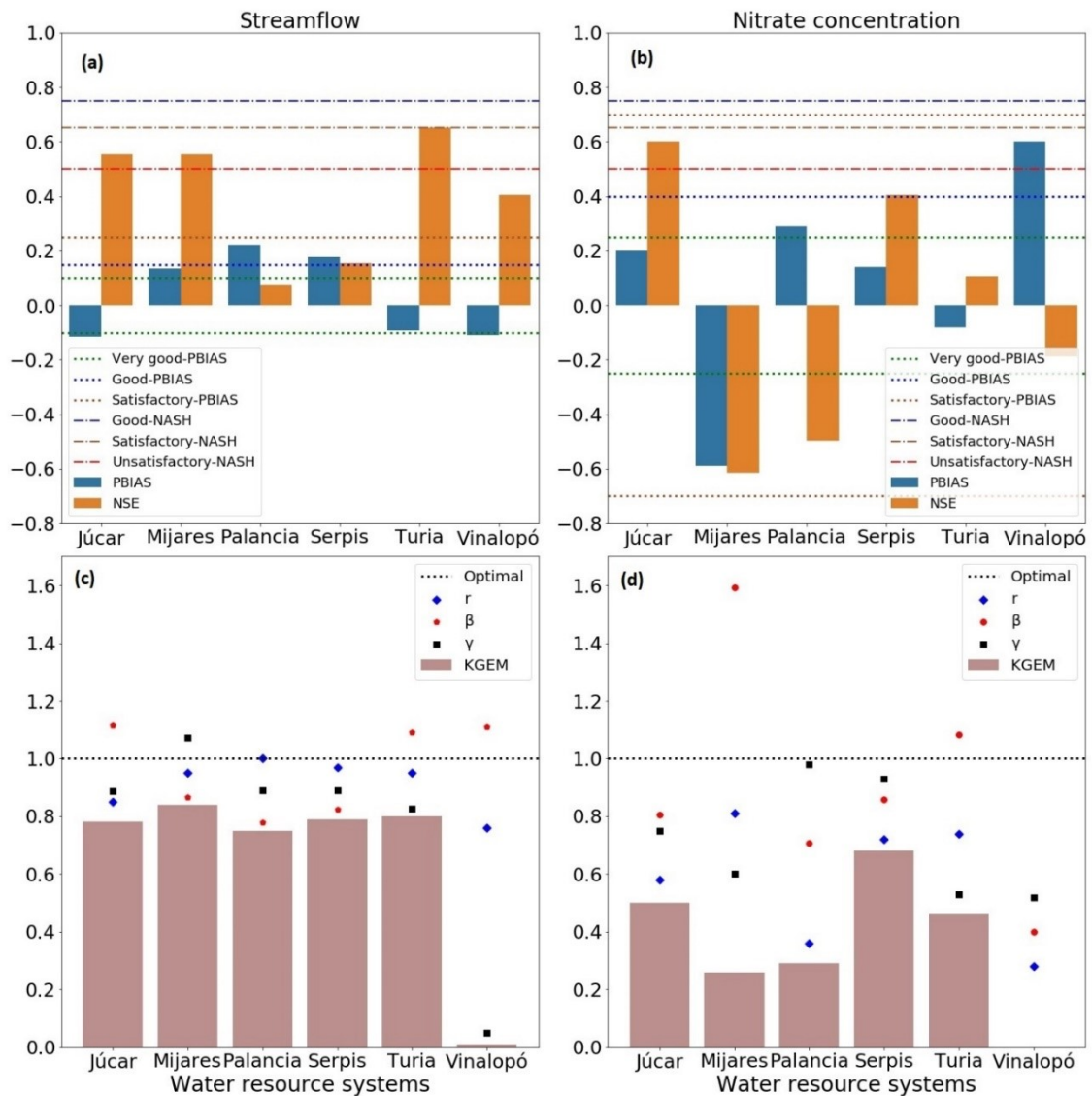


Figure 3 Evaluation parameters of the calibration process of the streamflow (altered regime) (a) and nitrate concentration (b). The KGEM components for streamflow (c) and nitrate concentration (d) in the main systems of the Júcar RBD. r = correlation coefficient; β = bias ratio; γ = ratio of the coefficients of variation; KGEM= Modified Kling-Gupta Efficiency.

KGEM values for nitrate concentration were between 0.3 and 0.7 in the Júcar, Mijares, Palancia, Turia, and Serpis (Figure 3d); whereas in Vinalopó, a value close to zero was obtained, with similar behaviour to that found in the streamflow. Analysing KGEM components (Figure 3d), the correlation coefficient (r) was 0.81 for Mijares and 0.28 for Vinalopó, meaning that simulated and observed data series are more correlated in Mijares than in Vinalopó. The bias ratio (β) was 1.59 in Mijares and 0.40 in Vinalopó, so nitrate concentrations are overestimated in Mijares, while it is underestimated in Vinalopó. Júcar, Palancia, Turia, and Serpis have a bias relation close to the optimum. The ratio between the coefficients of variation (γ) are close to optimal in Júcar, Palancia, and Serpis, and presented values between 0.6 and 0.52 in Mijares and Vinalopó, respectively. The NSE index for Mijares was not satisfactory but there was a high correlation between simulated and observed data as a satisfactory KGEM value was obtained.

The models performed well in the simulation of water resources in basins with large surface areas (such as Júcar and the Turia), but in small basins, with less surface area and less flow (such as the Vinalopó), the fit was less satisfactory. This is influenced by the greater number of gauging stations and measurements in the basins with a larger area.

3.2 Nitrate status classification performance

According to the contingency table shown in Section 2.4 (Table 2), 85% of the assessed SW rivers are classified as True Positive (TP), indicating that simulated and observed values match in a good nitrate status; whereas 4% are classified as True Negative (TN), which indicate river sections with poor status in observations and simulations. The remaining SW rivers do not coincide in the classification of nitrate status in the simulated and observed data series (Figure 4).

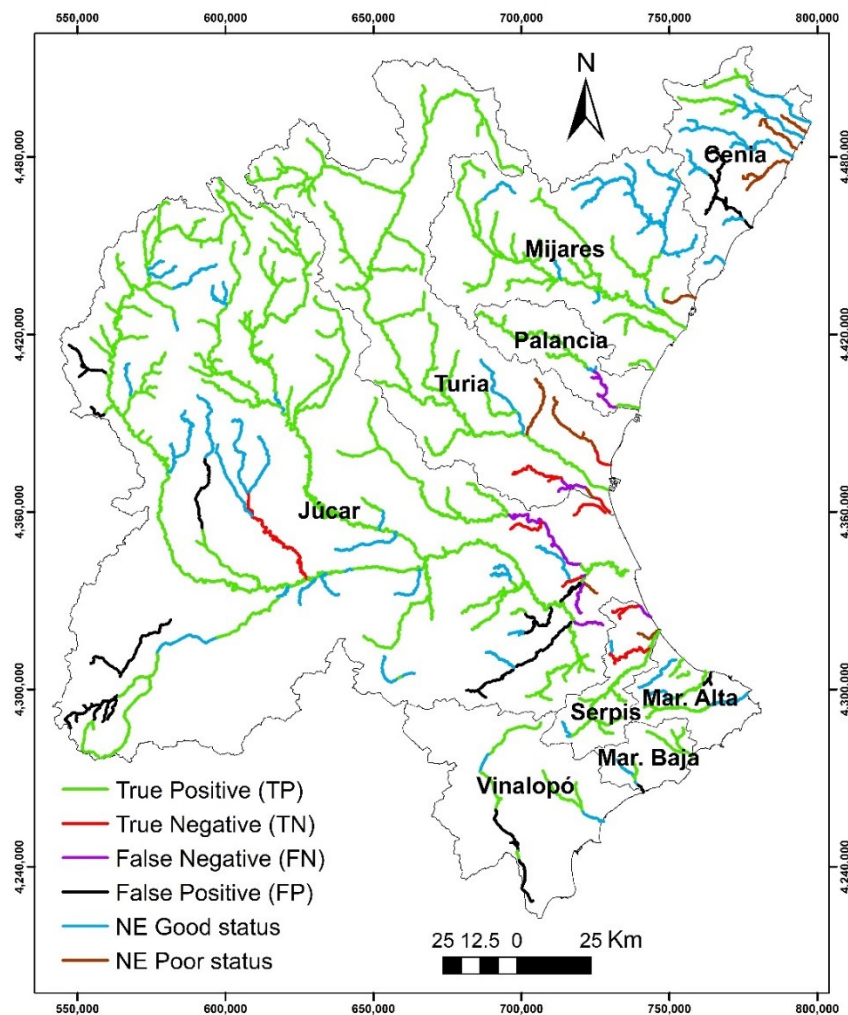


Figure 4. Classification of the median nitrate concentration in surface water bodies in the Júcar RBD using the contingency table.

The indices obtained using the contingency table are shown in Table 3. The Accuracy (ACC) ranged from 0.70 to 0.99 and was close to the optimal, then the model can reliably represent the nitrate status. The BIAS indicator showed that the nitrate status in 78% of the systems is unbiased or slightly biased. The greatest BIAS was obtained in Vinalopó. The Success Ratio (SR)

shows the proportion of TP and ranged from 0.90 to 1.0 for all systems, except for Vinalopó. According to the calibration in this system the models tend to underestimate nitrate concentration, therefore, the FP rate is high and there is a low TP rate. In contrast, Mijares and Palancia obtained the highest TP rate, which means that SW-rivers in these systems are properly classified in good status in the simulation.

Table 3. Indexes obtained from the 2 x 2 contingency table for the water resource systems (ACC: Accuracy; SR: Success Ratio; SP: Specificity).

Water resource systems	ACC	BIAS	SR	SP
Mijares-Plana Castellón	0.97	1.00	1.00	0.22
Palancia-Los Valles	0.97	1.01	1.00	0.00
Turia	0.94	1.03	0.98	0.23
Júcar	0.81	1.04	0.90	0.32
Serpis	0.84	0.90	0.91	0.46
Vinalopó-Alacantí	0.78	1.28	0.78	0.00
Global Júcar RBD	0.86	1.06	0.90	0.26
Optimal Value	1.00	1.00	1.00	1.00

The SP indicator shows the rate of SW rivers correctly simulated as poor status (TN). Values of SP between 0.22 and 0.46 were obtained in Mijares, Turia, Júcar, and Serpis; whereas this indicator was zero (the worst value) in the Palancia and Vinalopó. In the case of Palancia, this is attributable to the fact that there are no SW rivers in poor status, whereas in Vinalopó 15% of the SW rivers are impacted in the observed data series, which were not properly represented in the simulation.

Integration of the PATRICAL and RREA models accurately simulated the SW rivers with good and poor nitrate status in Mijares, Palancia, Turia, Júcar, and Serpis. In Vinalopó, the simulation did not represent the SW rivers in poor status, meaning that the simulated skill of the models must be improved to increase the TN rate. The difference between simulated and observed data may correspond to unassigned discharges to water bodies, since the simulations are influenced by the number of associated water bodies and the availability of data in small basins. These results highlight that the contingency table is a useful method to evaluate the behaviour of the models in the classification of the pollutant status in a catchment, since an appropriate classification is more important than an accurate simulation of the pollutant concentration. If the indicators obtained from the contingency table are far from the optimal values, the simulation is not representing the real status of the water bodies.

3.3 Nitrate transfer from GW into rivers

The contribution of nitrate transfer from GW into the rivers network (Figure 5c) was characterized by the GW discharge into the river (Figure 5a) and the nitrate concentration in GW (Figure 5b). Modelling the interception behaviour of streams, aquifers, lakes, wetlands, and springs allowed identifying aquifers that discharged or not to the surface. As a result, it was

found that 9% of the district aquifers provided a high nitrate transfer to the rivers. The Júcar and Turia are affected by the presence of aquifers with concentrations above 25 mg NO₃/L and discharges to rivers from aquifers over 5 Hm³/year. The areas with the highest nitrate transfer in the district are in the middle zone of Júcar (Mancha oriental aquifer); lower zone of Júcar (Caroch Sur and Plana Valencia aquifers); and upper and middle zones of Turia (Alpuente aquifers). The coastal strip of the Júcar RBD is one of the most affected, due to high volume (20 Hm³/year) and heavily polluted (NO₃>50 mg/L) discharges from aquifers.

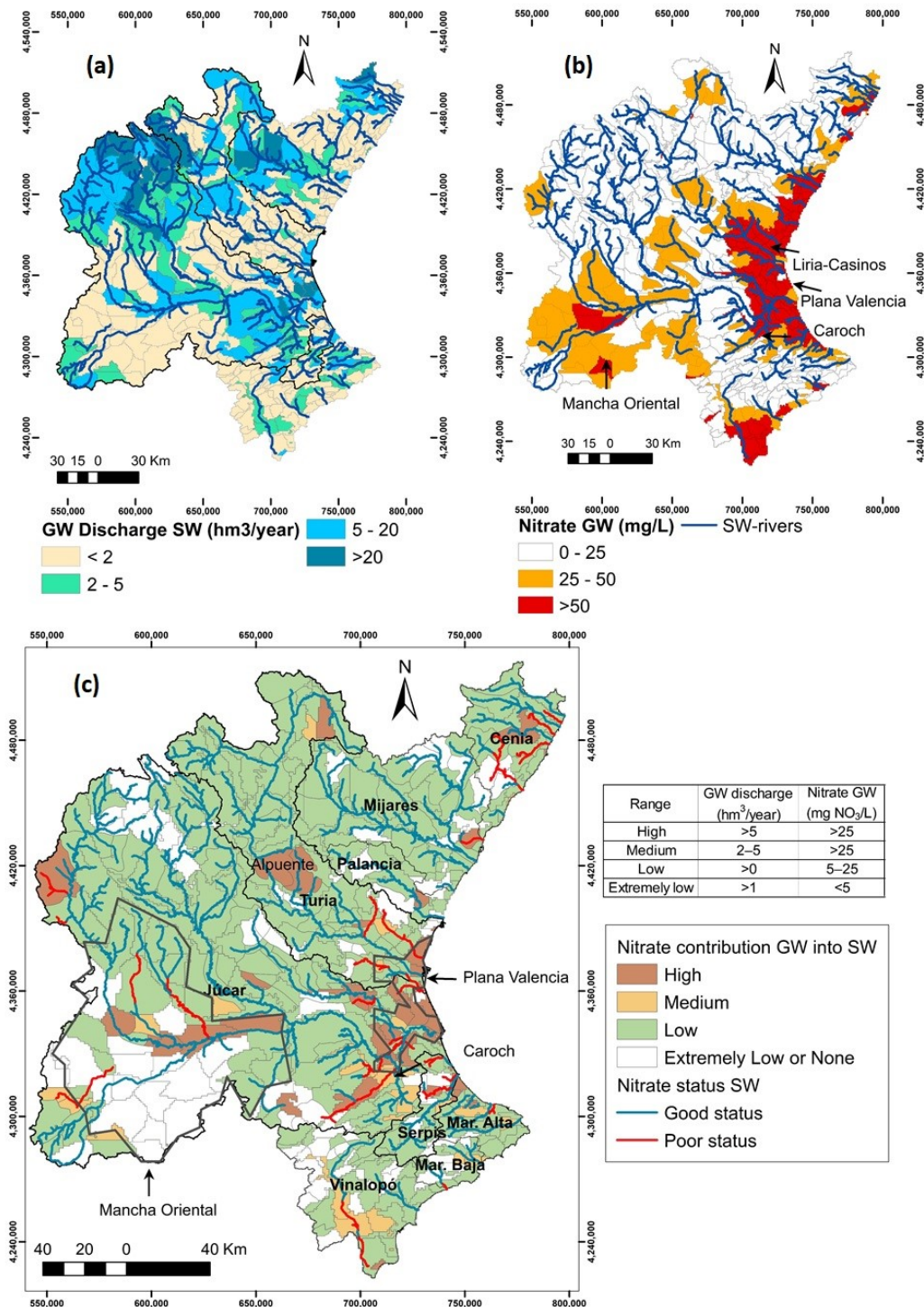


Figure 5. Groundwater discharge into surface water (SW) (a), nitrate concentration in groundwater (b), classification of the contribution of groundwater (GW) nitrate to surface water flows, and nitrate concentration status in surface water (c).

Nitrate transfer to rivers was classified as medium in 7% of the aquifers. The middle and downstream part of the Vinalopó River presented discharges of less than 5 Hm³/year with a concentration in the aquifer above 25 mg NO₃⁻/L. Discharge from GW can be up to 25% of the total flow per year due to low streamflow in the river. More than half of the aquifers (63%) provide a low nitrate transfer to rivers, although the discharge volume to the river is high, the concentration is below 25 mg NO₃⁻/L. The remaining 21% of the aquifers provide extremely low or no nitrate transfer to rivers. The influence of GW on nitrate concentration varies from low to none in Marina Baja and Marina Alta because many SW rivers are considered losers.

The monthly mean nitrate concentration in the SW-rivers and GW along the main axes in the Júcar and Turia rivers are shown in Figure 6a and 6b, respectively. The Júcar River has the largest catchment area and the greatest flow contribution of the whole district, with a total length of 509 km for the main axis (Figure 6a). In the upstream and midstream (headwaters - 438 km), the nitrate concentration in aquifers and rivers (observed and simulated data) is below the threshold for good status. In the downstream (454 km – mouth in the Mediterranean Sea), the median nitrate concentration in the river increases near the threshold, and is exceeded in some SW-rivers. Simulated and observed concentrations in the third and fourth quartiles are above the threshold in the SW-rivers. Simultaneously, there is a sharp increase in the median nitrate concentrations in the aquifer (Plana Valencia) reaching a poor nitrate status.

The Turia River is the second with the largest area and flow contributions of the Júcar RBD. In the upstream and midstream, the nitrate concentration is below the threshold of good status in the SW rivers and aquifers. In the downstream, the mean nitrate concentration in SW rivers rises abruptly without exceeding the threshold of good status. However, the concentrations obtained in the third and fourth quartiles do exceed them in some sections. Concurrently, a sharp increase in the median nitrate concentration in the aquifers Plana of Valencia and Liria-Casinos reached a poor status (Figure 5b). This behaviour is similar to the Júcar River. In Júcar and Turia, a simple linear regression between nitrate concentration in SW and GW was performed (Figure 6c,d), considering that the two variables are measured independently. For this purpose, the median of these variables was obtained for each SW-river with a gaining relationship between river and aquifer in the main river axis. This regression was useful to adjust parameters and improve the suitability between observed and simulated indicators.

A direct correlation was found between nitrate concentration in the river and aquifers in Júcar ($r^2=0.9$; Figure 6c) and Turia ($r^2=0.8$; Figure 6d). This finding supported the classification of the contribution of GW nitrate to SW presented in Figure 5c. Moreover, the median nitrate concentration in the main course of the Júcar and Turia rivers is considerably higher in the aquifer (29.7 mg NO₃⁻/L and 23.3 mg NO₃⁻/L, respectively) than in the river (5.8 mg NO₃⁻/L, and 7.8 mg NO₃⁻/L, respectively).

Most of the SW rivers in poor status (NO₃⁻>25 mg/L) have a high to medium nitrate transfer from aquifers. Therefore, in these areas of the Júcar RBD, there is a direct correlation between nitrate transfer from GW and poor nitrate status in rivers. However, the proportion of this correlation depends on the GW discharge into the river, the nitrate concentration in GW, and the relationship between SW-GW. The effect of the nitrate transfer from the aquifer to the rivers has been reported in the Mediterranean zone (Zufiaurre et al., 2019) and other parts of the world (Lee et al., 2020)(Lasagna et al., 2016), where an increase of nitrates has been found in rivers located in areas with high discharge from polluted aquifers. This demonstrates the need to use simulation models that include SW-GW interactions, being of particular relevance in arid and semi-arid areas such as the Mediterranean.

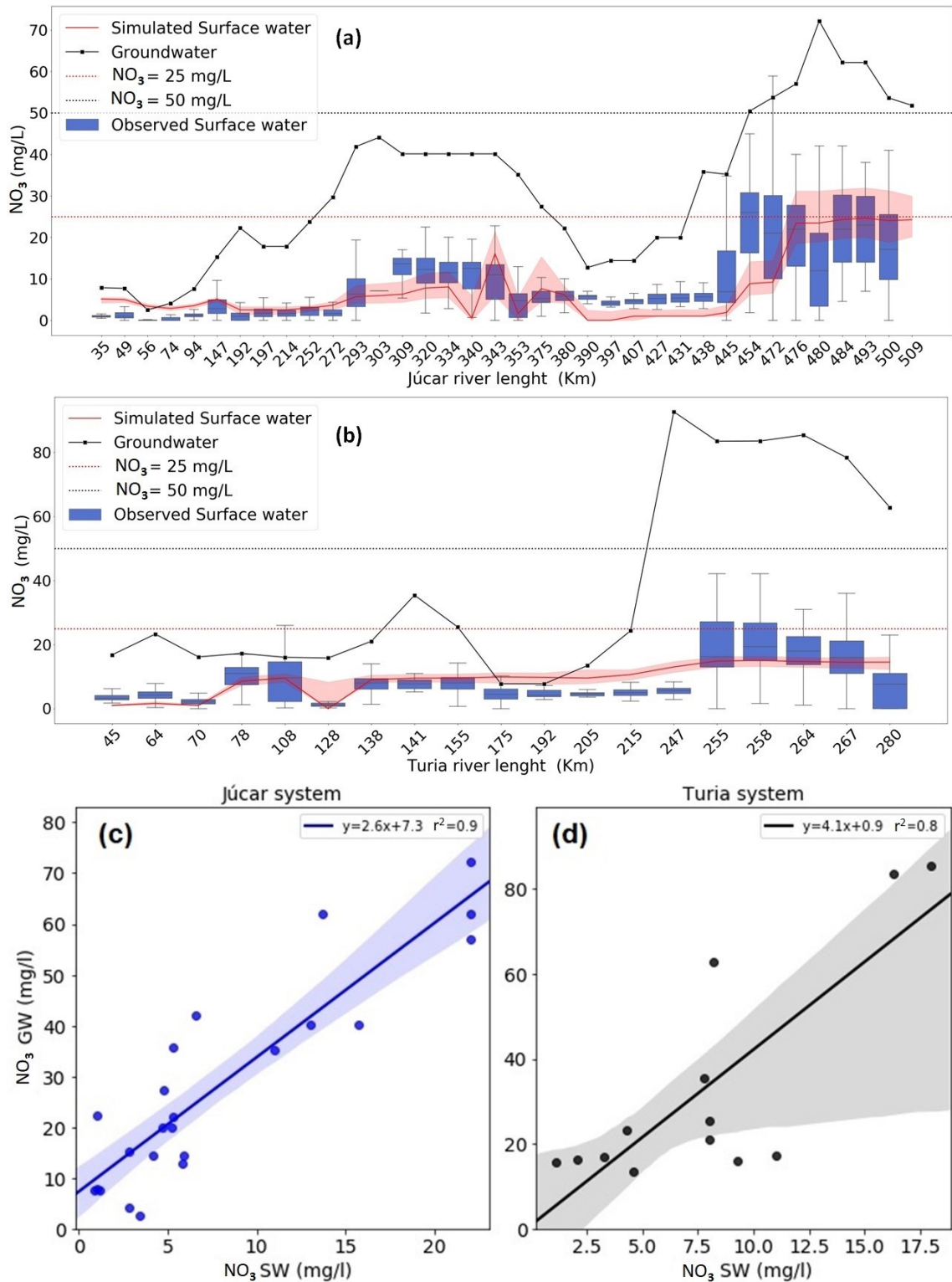


Figure 6. Monthly nitrate mean concentration observed in Júcar and Turia rivers (box squares without including outliers), simulated in rivers (continuous line, first and third lower and upper shaded quartiles respectively), and observed in aquifers (continuous line with dot markers) in the main river course of the Júcar (a), and Turia (b) rivers. Linear regression for variables NO₃_SW and NO₃_GW in the gaining SW-rivers in the Júcar (c) and Turia (d) systems (d).

Simulation suitability adequately represented changes in the median nitrate concentration along the river length in both simulated and observed datasets. However, the first and third

quartiles did not always fit, suggesting a change in the model parameters to adjust the minimum and maximum for the representation of extreme events. Finally, nitrate concentrations in the rivers and aquifers displayed a tendency to increase from the upstream to the downstream, except with the Júcar system midstream (also polluted), as presented by the authors in (Ferreira et al., 2016)(Beamonte Córdoba et al., 2010), (Ferrer et al., 2012).

3.4 Point and diffuse pollution sources

The spatial analysis of pollution sources showed that intensive agriculture downstream of the district generates a high diffuse load and pollution in rivers and aquifers (Figure 7b). In general, citrus orchards and rice crops with irrigation are the main sources of diffuse pollution, as irrigated agriculture generates most leaching compared to non-irrigated crops (Ferreira et al., 2016)(Zufiaurre et al., 2019). Nitrate surplus in soil for citrus orchards remains constant at an average of 217 Kg N/ha/year from 2007-2015 years (MAPA, 2018), however, nitrate pollution has been intensifying. The highest point loads are generated in the WWTP of urban areas of Almassora (10,000 - 50,000 inhabitants), Albacete, Valencia, Alcoi, and Elche (50,000 - 100,000 inhabitants) (Figure 7a), most of them located downstream of the district, where it is most overexploited. Nevertheless, the average load generated by the diffuse source is about 100 times greater than the point source, so the impact of the point sources on the district is comparatively low.

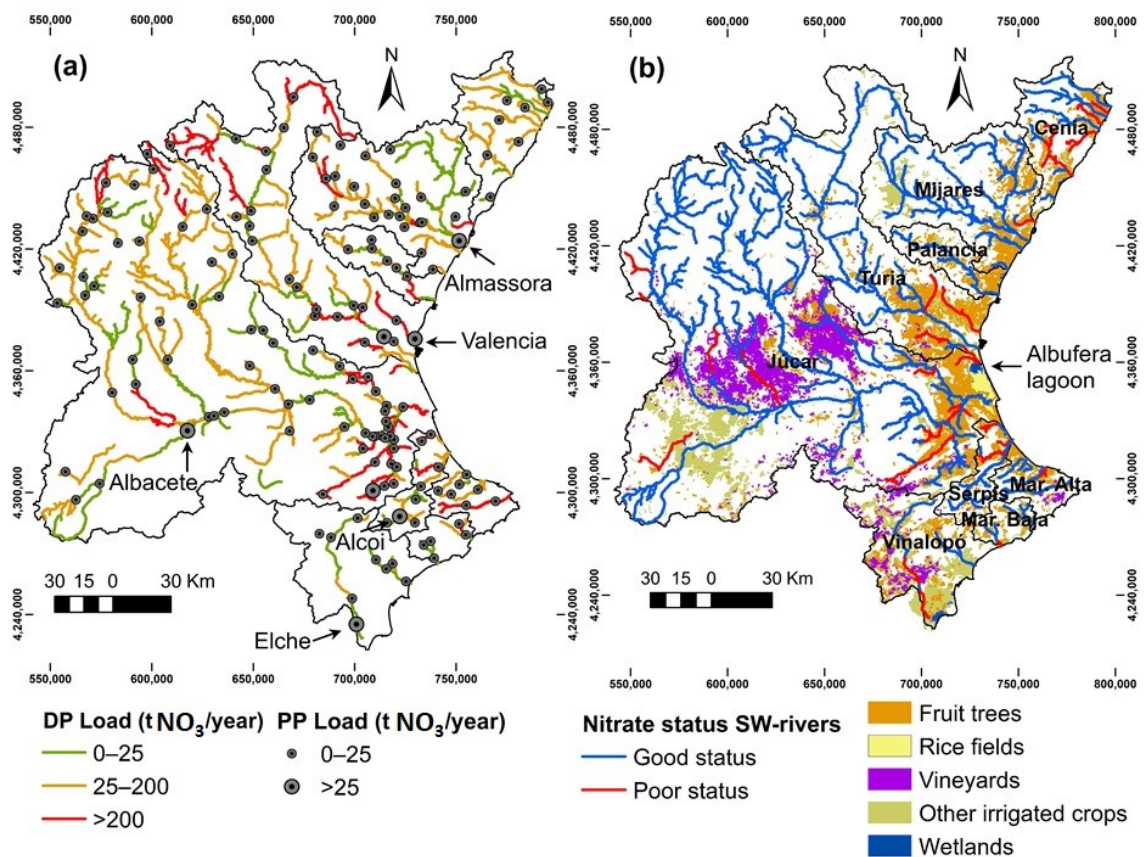


Figure 7. Diffuse (DP) and point (PP) pollution load (a). Nitrate status in the river-type surface water bodies (SW-rivers) and spatial distribution of land uses (b).

Agricultural returns represent an important recharge in the water balance in the Júcar RBD (Pérez-Martín et al., 2014). The use of polluted aquifers to supply the main demands of the

agricultural sector and the large amount of load discharged into rivers from irrigated crops, explains the fact that locations with the highest nitrate pollution in the SW and GW are in irrigated agricultural areas. This is in agreement with previous studies in arid regions (Li et al., 2019).

Different research in the Júcar RBD indicates that even if the rate of nitrogen fertilizers is reduced, leachate production remains high in areas irrigated with high nutrient concentration water (Ramos et al., 2002)-(Paz et al., 2009). However, the combined effect of the reduction in irrigation and nitrogen fertilization decreases nitrate leaching (Lidón et al., 2013). The source, quantity, and method of irrigation in conjunction with the fertilization plan have a major influence on the accumulation of nitrogen in the soil and the leachate generated (Contreras et al., 2009)-(Cui et al., 2020).

SW-rivers total loads are estimated at 2.39 KgN/ha/year (Table 4). Although the agricultural area covers 31% of the land use in the district, the pollution caused by diffuse load corresponds to 99% of the total load to rivers. Nevertheless, total load obtained is lower compared to other basins in Europe with a similar percentage of agricultural land, e.g. in Portugal basins with 44% of agricultural land, the estimated annual nitrate load average is 7.0 kgN/ha/year (Cruz et al., 2019); in the Sabor river basin (a tributary of the Duero), with 35% of the area occupied by agriculture, the nitrate load in the most critical areas is 4.26 kgN/ha/year (Fernandes et al., 2019). Also, in the Danube River Basin, with 42% of agricultural land, the estimated average annual nitrate load is 6.14 kgN/ha/year (Malagó et al., 2017).

Table 4. Nitrate balance in surface water bodies with river category in the Júcar RBD

Components	Description	Volume	Load		Concentration
		(Hm ³ /year)	tN/year	kgN/km ² /year	mgNO ₃ ⁻ /L
Inputs	Natural flow	2247.3	10101.7	236.4	19.9
	Urban discharges	171.6	100.0	2.3	2.6
	Total Inputs	2418.9	10201.7	238.7	18.7
Outputs	Urban and industrial	278.5	1124.9		
	Irrigation	1410.9	5698.8		
	Total Gross Demand	1689.4	6823.7		17.9
Net outputs	Net plant uptake: Gross demands - agricultural returns	672.5			
	Discharge to the sea	1746.5	3378.0	79.1	8.6
	Total Outputs	2418.9	10201.7		18.7

A nitrate load of 79 kgN/km²/year reaches the Mediterranean Sea. This load is lower than those obtained by Ludwig et al. (Ludwig et al., 2009) and Romero et al. (Romero et al., 2016) (233 kgN/km²/year between 1975 and 2000, and 100-200 kgN/km²/year between 2000 and 2010, respectively). Other studies around the world have highlighted the discharge of nitrate into the sea. As representative examples: (i) Mitsch et al. (Mitsch et al., 2001) reported that in the Mississippi RB a load of 21.000 tN/year is generated, and about 1.600 tN/year (8%) reaches the Gulf (1990-2000 period); (ii) the delivery from Danube RB to Black Sea was around 540-570

kg NO₃⁻/km²/year in the period 1995-2009 (Malagó et al., 2017); and (iii) nitrate loads delivered by the Po River to the Adriatic Sea in the period 2003-2007 were estimated at 86,295 tN/year (Malagó et al., 2019).

Although several regulations have been implemented to reduce water resources nitrate pollution, the annual variation of the nitrate load in the SW-rivers and nitrate discharges into the Mediterranean Sea in the Júcar RBD has remained constant from 1992-2017 years (Figure 8a), which is in agreement with previous results obtained in other Mediterranean basins (Ludwig et al., 2009). Nitrate loads have similar behaviour to the streamflow in the basin (Figure 8a). This is because the most significant nitrate leaching events occur after periods of high rainfall, decreasing the mineral N in the soil, which is leached out (De Paz and Ramos, 2004)(Grande et al., 2019).

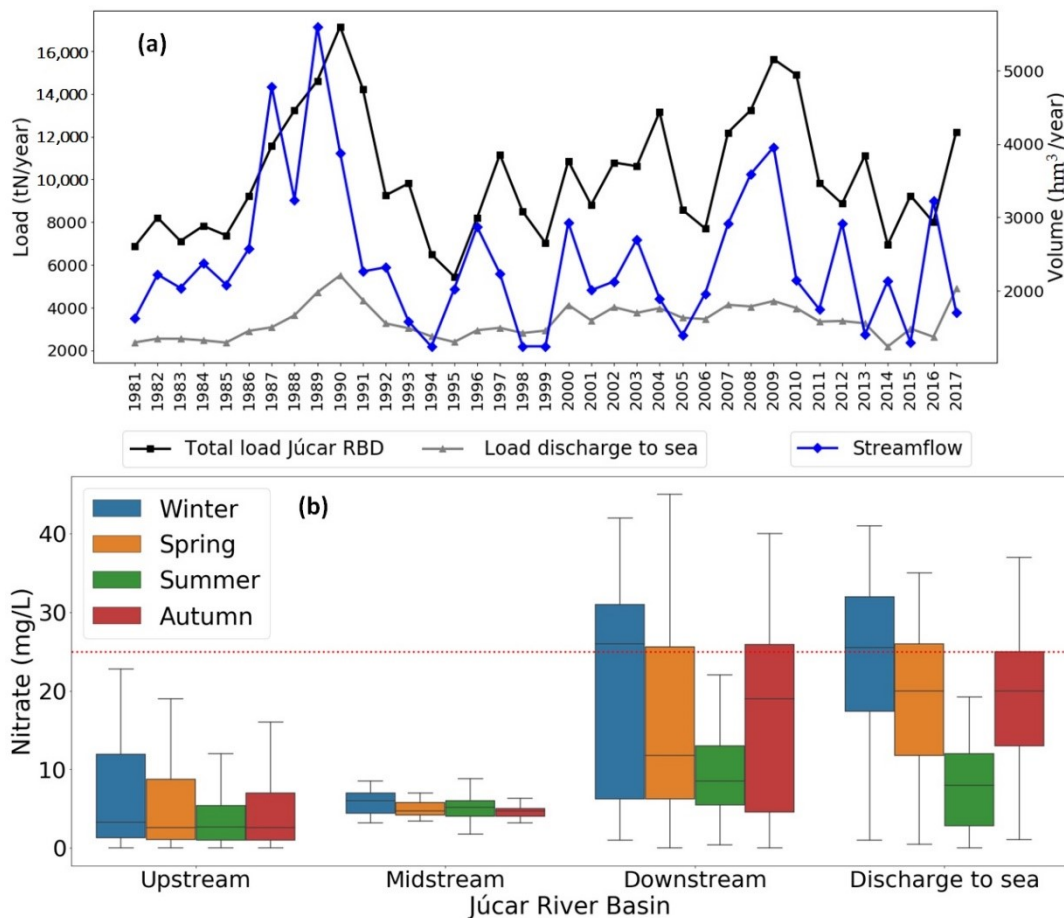


Figure 8. Annual load (tN/year), and discharge into the Mediterranean Sea in the Júcar RBD, and streamflow (Hm³/year) (a). Seasonal nitrate concentration in the Júcar river Basin (b).

Regarding seasonal variability in the SW-rivers (Figure 8b), mean nitrate concentrations are low in the upstream and midstream without major differences between seasons. In contrast, a strong change in nitrate concentration was detected downstream. For instance, in winter, spring, and autumn, 75% and 95% percentiles are in poor status. Compared to summer, the nitrate concentration increases 35%, 17%, and 16% in winter, spring, and autumn, respectively. As nitrate inputs are mainly from diffuse sources, rise of pollution takes place mainly in winter, and spring, when water flows are high. This finding is consistent with the relationship between nitrate concentration and the rainfall reported by the authors in (Romero et al., 2007) (Temino-Boes et al., 2021), who studied the coastal region of the Júcar River, also the reported results in

different watersheds (Li et al., 2019)(Tavakoly et al., 2019)(Paredes et al., 2020)(Meyer et al., 2021). The lower concentration in summer is due to the river flows strongly modified by the large number of dams built. Consequently, in summer the main water sources are the dams and small channel discharges (Romero et al., 2013).

The integration of the SW-GW interactions in the hydrological planning of the river basins is of vital importance since it allows the identification of the main pressures, focus actions to improve the status of water resources and identify sensitive areas to prioritize, in order to reach the environmental objectives of the WFD. Critical points were identified where further research is needed. For example, to support decision making in the coastal zone of the basins where the most pollution is found, it is possible to measure the amount of groundwater used for irrigation and include in the fertilization plan the contribution of nutrients from the irrigation water, optimize soil management, convert agricultural land to protection zones around the most critical rivers seeking to increase the buffer capacity of vegetation. On the other hand, in the smaller basins with a high contribution of pollution to Júcar RBD, it is possible to strengthen the monitoring network for nitrate concentrations, as well as to increase the nutrient gauging stations.

Conclusions

This paper integrated two numerical models (PATRICAL and RREA) to assess nitrate concentration in surface and groundwater of the Júcar River Basin District (RBD) and to determine the main drivers of pollution and the effects of nitrate transfers from the aquifer on the nitrate status of the rivers.

It was found that there is a direct linear correlation between the nitrate concentration in the river and aquifer along the main course of the Júcar and Turia rivers. Changes of nitrate concentration in rivers of the Júcar RBD are strongly related to the source of irrigation water, river–aquifer interaction, and the regulation of water flow produced by the dams. The models properly represent the effects of the SW–GW interaction in the nitrate status on the rivers in 87% of the Júcar RBD.

Therefore, this paper proves that PATRICAL and RREA models, after a proper calibration and validation process, allow for assessment of the concentration of nitrates in surface and ground-water. This is particularly relevant in in arid and semi-arid areas, such as the Mediterranean basins.

The models may also be used to identify pollution sources, evaluate the efficiency of management strategies to prevent water degradation, and analyze the effects of natural or human-induced changes on the nitrate concentration in the water bodies, among a wide range of applications. Thus, future research could be focused on analysing how climate and land use variations affect nitrate concentration in rivers and aquifers.

Author Contributions: Conceptualization, D.Y.D.-G., J.P.-A. and M.Á.P.-M.; methodology, D.Y.D.-G., J.P.-A. and M.Á.P.-M.; software, D.Y.D.-G., J.P.-A. and M.Á.P.-M.; validation, D.Y.D.-G., J.P.-A. and M.Á.P.-M.; formal analysis, D.Y.D.-G., J.P.-A., M.Á.P.-M. and H.T.H.; investigation, D.Y.D.-G., J.P.-A., M.Á.P.-M. and H.T.H.; resources, J.P.-A. and M.Á.P.-M.; data curation, D.Y.D.-G.; writing—original draft preparation, D.Y.D.-G.; writing—review and editing, D.Y.D.-G., J.P.-A., M.Á.P.-M. and H.T.H.; visualization, D.Y.D.-G.; supervision, J.P.-A. and M.Á.P.-M.; project administration, J.P.-A. and M.Á.P.-M.; funding acquisition, J.P.-A. and M.Á.P.-M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The first author's research is partially funded by a PhD scholarship from the food research stream of the program "Colombia Científica—Pasaporte a la Ciencia", granted by the Colombian Institute for Educational Technical Studies Abroad (Instituto Colombiano de Crédito Educativo y Estudios Técnicos en el Exterior, ICETEX). The authors thank the Spanish Research Agency (AEI) for the financial support to RESPHIRA project (PID2019-106322RB-100)/AEI/10.13039/501100011033.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Water hydrographic network, water demands, nitrate concentration in surface and groundwater, streamflow, groundwater withdrawals and piezometric levels data set area available in Water Information System for the Júcar RBD (SIA Júcar, Available online: aps.chj.es/siajucar/, accessed on 26 March 2021). Precipitation and temperature data set can be found in www.saih.chj.es and www.aemet.es (accessed on 26 March 2021), respectively. Point discharge in surface and groundwater and equivalent population in urban areas can be consulted in the Spanish National census of discharges (MITECO, Available online: www.miteco.gob.es, accessed on 26 March 2021).

Acknowledgments: We appreciate the help provided by the Júcar River Basin District Authority (CHJ), who gathered field data.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Appendix A

- *PATRICAL*

PATRICAL in the hydrological component includes, in addition to the variables mentioned above, GW extractions (agricultural and urban) and the evolution of the average piezometry of the aquifers. Considering the previous human activities that affect the hydrological cycle, the model compares circulating flows and piezometric levels. In this way, it obtains the modifications that take place in the GW bodies and how they affect the surface flows (Figure 2a).

The temporal variability of water resources and the historical evolution of water use and pollution sources are determining factors for the physical-chemical situation of water bodies. PATRICAL is operated in the following steps (Fig 2a): 1) share of liquid water and snow on the land; 2) water and nitrogen balance in the soil and excesses (water and nitrates); 3) excesses are decomposed into surface runoff and infiltration into aquifers. 4) GW module; 5) groundwater runoff is added to surface runoff forming total runoff, allowing to know the water volume and nitrate load in each section of the drainage network. The modelled basin is divided into three zones: 1) the surface soil zone; 2) the unsaturated medium, between the aquifer and the root zone, it varies according to the piezometric level in the aquifer; and 3) the aquifer (Figure 2a).

- *RREA*

The total loads of nitrogen from point sources (kg/month) were calculated according to the concentration and volume of the discharge associated with a SW-rivers. When the SW-river did not have a census of discharges, it was calculated with the number of population equivalent and the treatment of wastewater purification associated with the treatment plant of the area. The procedure to obtain the number of population equivalent is similar to that already used in other

RB, it was calculated based on the annual volume of discharge and the supply of drinking water per population of each municipality (Uclés, 2016). Reused water was considered since it decreases the amount of load brought to the water bodies.

The program performs a mass and flow balance for each river-type water body on a monthly scale. The mass balance is defined by the following variables: amount of mass that enters ($M_{e,i}$) to the water body i , pollutant mass ($M_{gen,i}$) that is generated in the basin of the mass i , and the mass of pollutant that leaves the water body j and discharges to the mass i ($M_{s,j(j \rightarrow i)}$). The mass balance is defined by the following equation (Paredes-Arquiola 2015):

$$M_{e,i} = M_{gen,i} + \sum_{j=1}^n M_{s,j(j \rightarrow i)} \quad (A1)$$

The flow extracted is taken into account in the two balances to extract the mass of pollutant that carries the flow extracted.

$$M_{s,i} = M_{e,i} * e^{-KL} \quad (A2)$$

References

- Abbott, M.B., Bathurst, J.C., Cunge, J.A., O'Connell, P.E., Rasmussen, J., 1986. An introduction to the European Hydrological System — Systeme Hydrologique Europeen, "SHE", 1: History and philosophy of a physically-based, distributed modelling system. *J. Hydrol.* 87, 45–59. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(86\)90114-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(86)90114-9)
- Alba-Tercedor, J., Jaimez-Cuellar, P., Álvarez, M., Avileś, J., Bonada, N., Casas, J., Mellado, A., Ortega, M., Pardo, I., Prat, N., Rieradevall, M., Robles, S., Elisa Sañz-Cantero, C., Sánchez-Ortega, A., Suañez, M.L., Toro, M., Vidal-Abarca, M.R., Vivas, S., Zamora-Munõz, C., 2002. Caracterización del estado ecológico de ríos mediterráneos ibéricos mediante el índice IBMWP (antes BMWP). *Limnetica* 21, 175–185. <https://doi.org/10.23818/limn.21.24>
- Alcon, F., Zabala, A., Martínez-Paz, J., 2022. Assessment of social demand heterogeneity to inform agricultural diffuse pollution mitigation policies. *Ecol. Econ.* 191. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2021.107216>
- Amblar-Francés, M.P., Pastor-saavedra, M.A., Casado-calle, M.J., Ramos-calzado, P., Rodríguez-camino, E., 2018. Strategy for generation of climate change projections feeding Spanish impact community. *Spec. Issue 17th EMS Annu. Meet. Eur. Conf. Appl. Meteorol. Climatol.* 217–230.
- Amblar-Francés, P., Casado-Calle, M.J., Pastor-Saavedra, A., Ramos-Calzado, P., Rodríguez-Camino, E., 2017. Guía de escenarios regionalizados de cambio climático sobre España a partir de los resultados del IPCC-AR5 - State Meteorological Agency - AEMET - Spanish Government.
- Amin, M.G.M., Akter, A., Jahangir, M.M.R., Ahmed, T., 2021. Leaching and runoff potential of nutrient and water losses in rice field as affected by alternate wetting and drying irrigation. *J. Environ. Manage.* 297, 113402. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113402>
- Andreo-Martínez, P., García-Martínez, N., Quesada-Medina, J., Almela, L., 2017. Domestic wastewaters reuse reclaimed by an improved horizontal subsurface-flow constructed wetland: A case study in the southeast of Spain. *Bioresour. Technol.* 233, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.123>
- Arnold, J.G., Srinivasan, R., Muttiah, S., Williams, J., 1998. Large area hydrologic modeling and assessment Part 1: Model development. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 34, 70. [https://doi.org/10.1016/S0899-9007\(00\)00483-4](https://doi.org/10.1016/S0899-9007(00)00483-4)
- Bagherzadeh, F., Mehrani, M., Basirifard, M., Roostaei, J., 2021. Journal of Water Process Engineering Comparative study on total nitrogen prediction in wastewater treatment plant and effect of various feature selection methods on machine learning algorithms performance. *J. Water Process Eng.* 41, 102033. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102033>
- Ball, G., Regier, P., González-Pinzón, R., Reale, J., Van Horn, D., 2021. Wildfires increasingly impact western US fluvial networks. *Nat. Commun.* 12, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22747-3>
- Bao, Q., An, D., Thang, N., Reza, A., Islam, T., 2022. Random forest and nature-inspired algorithms for mapping groundwater nitrate concentration in a coastal multi-layer aquifer system. *J. Clean. Prod.*

- 343, 130900. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130900>
- Barreiro-Hurle, J., Bogonos, M., Himics, M., Jordan, H., Pérez-Domínguez, I., Sahoo, A., Salputra, G., Weiss, F., Baldoni, E., Elleby, C., 2021. Modelling environmental and climatic ambition in the agricultural sector with the CAPRI model - Publications Office of the EU, 2021. Luxembourg. <https://doi.org/10.2760/98160>
- Beamonte Córdoba, E., Casino Martínez, A., Veres Ferrer, E., 2010. Water quality indicators: Comparison of a probabilistic index and a general quality index. The case of the Confederación Hidrográfica del Júcar (Spain). *Ecol. Indic.* 10, 1049–1054. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2010.01.013>
- Behrendt, H., 2000. Nutrient emissions into river basins of Germany: research report 29625515.
- Biau, G., Scornet, E., 2016. A random forest guided tour. *Test* 25, 197–227. <https://doi.org/10.1007/s11749-016-0481-7>
- Bolinches, A., De Stefano, L., Paredes-Arquiola, J., 2020. Designing river water quality policy interventions with scarce data: the case of the Middle Tagus Basin, Spain. *Hydrol. Sci. J.* 65, 749–762. <https://doi.org/10.1080/02626667.2019.1708915>
- Bouraoui, F., Grizzetti, B., 2014. Modelling mitigation options to reduce diffuse nitrogen water pollution from agriculture. *Sci. Total Environ.* 468–469, 1267–1277. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.066>
- Breiman, L., 2001. Random forests. *Mach. Learn.* 45(1), 5–32. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1023/A:1010933404324>
- Buonocore, C., Gomiz Pascual, J.J., Pérez Cayeiro, M.L., Mañanes Salinas, R., Bruno Mejías, M., 2021. Modelling the impacts of climate and land use changes on water quality in the Guadiana basin and the adjacent coastal area. *Sci. Total Environ.* 776, 146034. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146034>
- Carey, R.O., Hochmuth, G.J., Martinez, C.J., Boyer, T.H., Dukes, M.D., Toor, G.S., Cisar, J.L., 2013. Evaluating nutrient impacts in urban watersheds: Challenges and research opportunities. *Environ. Pollut.* 173, 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.004>
- Carvalho, L., Mackay, E.B., Cardoso, A.C., Baattrup-Pedersen, A., Birk, S., Blackstock, K.L., Borics, G., Borja, A., Feld, C.K., Ferreira, M.T., Globovnik, L., Grizzetti, B., Hendry, S., Hering, D., Kelly, M., Langaas, S., Meissner, K., Panagopoulos, Y., Penning, E., Rouillard, J., Sabater, S., Schmedtje, U., Spears, B.M., Venohr, M., van de Bund, W., Solheim, A.L., 2019. Protecting and restoring Europe’s waters: An analysis of the future development needs of the Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 658, 1228–1238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.255>
- Castrillo, M., López, A., 2020. Estimation of high frequency nutrient concentrations from water quality surrogates using machine learning methods. *Water Res.* 172. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115490>
- Cemagref, 1982. Etude des Méthodes Biologiques d’Appréciation Quantitative de la qualité des eaux. Rapport QE Lyon & mdash Agence de l’Eau Rhone-Méditerranée- Corse.
- Čerkasova, N., Umgiesser, G., Ertürk, A., 2018. Development of a hydrology and water quality model for a large transboundary river watershed to investigate the impacts of climate change – A SWAT application. *Ecol. Eng.* 124, 99–115. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.09.025>
- Chandrashekar, G., Sahin, F., 2014. A survey on feature selection methods. *Comput. Electr. Eng.* 40, 16–28. <https://doi.org/10.1016/j.compeleceng.2013.11.024>
- Charlton, M.B., Bowes, M.J., Hutchins, M.G., Orr, H.G., Soley, R., Davison, P., 2018. Mapping eutrophication risk from climate change: Future phosphorus concentrations in English rivers. *Sci. Total Environ.* 613–614, 1510–1526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.218>
- Chen, S., Ling, J., Blancheton, J., 2006. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. *Aquac. Eng.* 34, 179–197. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2005.09.004>
- Chen, T., Guestrin, C., 2016. XGBoost: A Scalable Tree Boosting System. Preprints, the 22nd ACM SIGKDD International Conference 19.
- CLC, 2018. Corine Land Cover, Ministerio de Fomento, Gobierno de España [WWW Document].
- Conant, B., Robinson, C.E., Hinton, M.J., Russell, H.A.J., 2019. A framework for conceptualizing groundwater-surface water interactions and identifying potential impacts on water quality, water quantity, and ecosystems. *J. Hydrol.* 574, 609–627. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.04.050>
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2023. PLAN HIDROLÓGICO DE LA DEMARCACIÓN HIDROGRÁFICA DEL JÚCAR MEMORIA-ANEJO 7 EVALUACIÓN DE LAS PRESIONES, IMPACTO Y RIESGO DE LAS MASAS DE AGUA 1–810.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022a. Ciclo de planificación hidrológica 2022 - 2027. Evaluación del

- estado de las masas de agua superficial y subterránea.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022b. Plan hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar Memoria.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022c. Ciclo de planificación hidrológica 2022 – 2027.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2018. Plan Especial de Sequía.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015a. Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar. Memoria 852.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015b. Plan hidrológico de la demarcación hidrográfica del júcar memoria - Anejo 7 inventario de presiones.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015c. Plan Hidrológico de La Demarcación Hidrográfica Del Júcar Memoria - Anejo 2 Inventario de Recursos hídricos 896.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015d. Plan hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar. Memoria – anejo 12. Evaluación del estado de las masas de agua superficial y subterránea. Ciclo de planificación hidrológica 2015 – 2021.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, n.d. Sistema de información del agua de la Confederación Hidrográfica del Júcar [WWW Document]. 2020. URL <https://aps.chj.es/siajucar/> (accessed 12.16.19).
- Contreras, W.A., Lidón, A.L., Ginestar, D., Bru, R., 2009. Compartmental model for nitrogen dynamics in citrus orchards. *Math. Comput. Model.* 50, 794–805. <https://doi.org/10.1016/j.mcm.2009.05.008>
- Corominas, L., Acuña, V., Ginebreda, A., Poch, M., 2013. Integration of freshwater environmental policies and wastewater treatment plant management. *Sci. Total Environ.* 445–446, 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.055>
- Cover, T.M., Thomas, J.A., 2006. Elements of information theory second edition solutions to problems, Internet Access.
- Cresswell, H., 2004. Agriculture, Hydrology and Water Quality., *Vadose Zone Journal.* <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0726>
- Crini, G., Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 17, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Cruz, S., Cordovil, C.M. d. S., Pinto, R., Brito, A.G., Cameira, M.R., Gonçalves, G., Poulsen, J.R., Thodsen, H., Kronvang, B., May, L., 2019. Nitrogen in water-Portugal and Denmark: Two contrasting realities. *Water (Switzerland)* 11, 1–20. <https://doi.org/10.3390/w11061114>
- Cui, M., Zeng, L., Qin, W., Feng, J., 2020. Measures for reducing nitrate leaching in orchards:A review. *Environ. Pollut.* 263, 114553. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114553>
- De Paz, J.M., Ramos, C., 2004. Simulation of nitrate leaching for different nitrogen fertilization rates in a region of Valencia (Spain) using a GIS-GLEAMS system. *Agric. Ecosyst. Environ.* 103, 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2003.10.006>
- De Rainville, F.M., Durand, A., Fortin, F.A., Tanguy, K., Maldague, X., Panneton, B., Simard, M.J., 2014. Bayesian classification and unsupervised learning for isolating weeds in row crops. *Pattern Anal. Appl.* 17, 401–414. <https://doi.org/10.1007/s10044-012-0307-5>
- Defterdarović, J., Filipović, L., Kranjčec, F., Ondrašek, G., Kikić, D., Novosel, A., Mustać, I., Krevh, V., Magdić, I., Rubinić, V., Bogunović, I., Dugan, I., Čopec, K., He, H., Filipović, V., 2021. Determination of soil hydraulic parameters and evaluation of water dynamics and nitrate leaching in the unsaturated layered zone: A modeling case study in central croatia. *Sustain.* 13, 1–20. <https://doi.org/10.3390/su13126688>
- Dorado-Guerra, D.Y., Corzo-Perez, G., Paredes-Arquiola, J., Perez-Martin, M.A., 2022a. Dataset on surface water features of the Júcar River Basin, Valencia (Spain) to predict nitrate concentration. <https://doi.org/10.4121/21588189>
- Dorado-Guerra, D.Y., Corzo-Pérez, G., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., 2022b. Machine learning models to predict nitrate concentration in a river basin. *Environ. Res. Commun.* 4. <https://doi.org/10.1088/2515-7620/acabb7>
- Dorado-Guerra, D.Y., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., Corzo-Pérez, G., Ríos-Rojas, L., 2023. Effect of climate change on the water quality of Mediterranean rivers and alternatives to improve its status. *J. Environ. Manage.* 43, 15. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.119069>
- Dorado-Guerra, D.Y., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., Hermann, H.T., 2021. Integrated surface-groundwater modelling of nitrate concentration in mediterranean rivers, the júcar river basin district, Spain. *Sustain.* 13. <https://doi.org/10.3390/su132212835>
- Doung, T., Feurtet-Mazel, A., Coste, M., Dam, K., Boudou, A., 2007. Dynamics of diatom colonization process in some rivers influenced by urban pollution (Hanoi , Vietnam). *Ecol. Indic.* 7, 839–851.

- <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2006.10.003>
- EEA, 2018. European Waters—Assessment of Status And Pressures, Parents and Children Communicating with Society: Managing Relationships Outside of Home. <https://doi.org/10.2800/303664>
- Effrosynidis, D., Arampatzis, A., 2021. An evaluation of feature selection methods for environmental data. *Ecol. Inform.* 61, 101224. <https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2021.101224>
- Efthimiou, G.C., Kovalets, I. V., Argyropoulos, C.D., Venetsanos, A., Andronopoulos, S., Kakosimos, K.E., 2018. Evaluation of an inverse modelling methodology for the prediction of a stationary point pollutant source in complex urban environments. *Build. Environ.* 143, 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.07.003>
- El-Khoury, A., Seidou, O., Lapen, D.R.L., Que, Z., Mohammadian, M., Sunohara, M., Bahram, D., 2015. Combined impacts of future climate and land use changes on discharge, nitrogen and phosphorus loads for a Canadian river basin. *J. Environ. Manage.* 151, 76–86. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.12.012>
- Ennaji, O., Vergütz, L., El Allali, A., 2023. Machine learning in nutrient management: A review. *Artif. Intell. Agric.* 9, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.aiaa.2023.06.001>
- Ensign, S.H., Doyle, M.W., 2006. Nutrient spiraling in streams and river networks 111, 1–13. <https://doi.org/10.1029/2005JG000114>
- EPA, 2012. Guidance for Using PRZM-GW in Drinking Water Exposure Assessments.
- Estrela-Segrelles, C., Gómez-Martínez, G., Pérez-Martín, M.Á., 2021. Risk assessment of climate change impacts on Mediterranean coastal wetlands. Application in Júcar River Basin District (Spain). *Sci. Total Environ.* 790, 148032. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148032>
- Estrela, T., Fidalgo, A., Fullana, J., Maestu, J., Pérez, M.A., Pujante, A.M., 2004. Júcar Pilot River Basin, Provisional Article 5 Report Pursuant to the Water Framework Directive, Confederación Hidrográfica del Júcar Ministerio de Medio Ambiente.
- Estrela, T., Pérez-Martín, M.A., Vargas, & E., 2012. Impacts of climate change on water resources in Spain. *Hydrol. Sci. Journal-Journal des Sci. Hydrol.* 57, 1154–1167. <https://doi.org/10.1080/02626667.2012.702213>
- European Commission, 2020. Farm to Fork Strategy for a fair, healthy and environmentally-friendly food system. Brussels.
- Evans, A.E., Mateo-Sagasta, J., Qadir, M., Boelee, E., Ippolito, A., 2019. Agricultural water pollution: key knowledge gaps and research needs. *Curr. Opin. Environ. Sustain.* 36, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2018.10.003>
- Ewen, J., Geoff, P., OConnell, E., 2000. SHETRAN: Distributed river basin flow and transport modeling system. *J. Hydrol. Eng.* 5, 250–258.
- Ezzati, G., Kyllmar, K., Barron, J., 2023. Long-term water quality monitoring in agricultural catchments in Sweden: Impact of climatic drivers on diffuse nutrient loads. *Sci. Total Environ.* 864, 160978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160978>
- Fabian, P.S., Kwon, H.H., Vithanage, M., Lee, J.H., 2023. Modeling, challenges, and strategies for understanding impacts of climate extremes (droughts and floods) on water quality in Asia: A review. *Environ. Res.* 225, 115617. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115617>
- Fan, J., Yue, W., Wu, L., Zhang, F., Cai, H., Wang, X., Lu, X., Xiang, Y., 2018. Evaluation of SVM, ELM and four tree-based ensemble models for predicting daily reference evapotranspiration using limited meteorological data in different climates of China. *Agric. For. Meteorol.* 263, 225–241. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2018.08.019>
- FAO, IWMI, 2018. More people, more food, worse water? a global review of water pollution from agriculture.
- Fernandes, A.C.P., Fernandes, L.F.S., Terêncio, D.P.S., Cortes, R.M.V., Pacheco, F.A.L., 2019. Seasonal and scale effects of anthropogenic pressures on water quality and ecological integrity: A study in the Sabor River basin (NE Portugal) using partial least squares-path modeling. *Water (Switzerland)* 11. <https://doi.org/10.3390/w11091941>
- Ferreira, D., De Almeida, J.A., Simões, M., Pérez-Martín, M., 2016. Agricultural practices and geostatistical evaluation of nitrate pollution of groundwater in the Júcar River Basin District, Spain. *Emirates J. Food Agric.* 28, 415–424. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2016-04-346>
- Ferrer, J., Pérez-Martín, M.A., Jiménez, S., Estrela, T., Andreu, J., 2012. GIS-based models for water quantity and quality assessment in the Júcar River Basin, Spain, including climate change effects. *Sci. Total Environ.* 440, 42–59. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.032>
- Fissore, C., Hobbie, S.E., King, J.Y., McFadden, J.P., Nelson, K.C., Baker, L.A., 2012. The residential

- landscape: Fluxes of elements and the role of household decisions. *Urban Ecosyst.* 15, 1–18. <https://doi.org/10.1007/s11252-011-0189-0>
- Foglia, A., González-Camejo, J., Radini, S., Sgroi, M., Li, K., Eusebi, A.L., Fatone, F., 2023. Transforming wastewater treatment plants into reclaimed water facilities in water-unbalanced regions. An overview of possibilities and recommendations focusing on the Italian case. *J. Clean. Prod.* 410. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137264>
- Garabaghi, F.H., 2022. Performance Evaluation of Machine Learning Models with Ensemble Learning Approach in Classification of Water Quality Indices Based on Different Subset of Features.
- Geris, J., Comte, J.C., Franchi, F., Petros, A.K., Tirivarombo, S., Selepeng, A.T., Villholth, K.G., 2022. Surface water-groundwater interactions and local land use control water quality impacts of extreme rainfall and flooding in a vulnerable semi-arid region of Sub-Saharan Africa. *J. Hydrol.* 609, 127834. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127834>
- Gervasi, O., Murgante, B., Misra, S., Maria, A., Goos, G., 2022. Computational Science and Its Applications – ICCSA 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-10545-6>
- Ghimire, S., Deo, R.C., Casillas-Pérez, D., Salcedo-Sanz, S., 2022. Boosting solar radiation predictions with global climate models, observational predictors and hybrid deep-machine learning algorithms. *Appl. Energy* 316, 119063. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119063>
- Ghosh, I., Chaudhuri, T.D., 2022. Integrating Navier-Stokes Equation and Neoteric iForest-BorutaShap-Facebook Prophet Framework for Stock Market Prediction: An Application in Indian Context. *Expert Syst. Appl.* 118391. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.118391>
- Giri, S., Mishra, A., Zhang, Z., Lathrop, R.G., Alnahit, A.O., 2021. Meteorological and hydrological drought analysis and its impact on water quality and stream integrity. *Sustain.* 13, 1–24. <https://doi.org/10.3390/su13158175>
- Gómez-Martínez, G., Pérez-Martín, M.A., Estrela-Monreal, T., del-Amo, P., 2018. North Atlantic Oscillation as a Cause of the Hydrological Changes in the Mediterranean (Júcar River, Spain). *Water Resour. Manag.* 32, 2717–2734. <https://doi.org/10.1007/s11269-018-1954-0>
- Gonzalez-Silva, B.M., Nair, A.M., Fiksdal, D.B., Prestvik, J., Østerhus, S.W., 2022. Enhancing nutrient recovery by optimizing phosphorus stripping of bio-P sludge: Experimental analysis and modeling. *J. Water Process Eng.* 48. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102857>
- Gourevitch, J.D., Koliba, C., Rizzo, D.M., Zia, A., Ricketts, T.H., 2021. Quantifying the social benefits and costs of reducing phosphorus pollution under climate change. *J. Environ. Manage.* 293, 112838. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112838>
- Grande, E., Visser, A., Beitz, P., Moran, J., 2019. Examination of nutrient sources and transport in a catchment with an audubon certified golf course. *Water (Switzerland)* 11. <https://doi.org/10.3390/w11091923>
- Grinsven, H.J.M. Van, Bouwman, L., Cassman, K.G., Es, H.M. Van, Mccrackin, M.L., Beusen, A.H.W., 2015. Losses of Ammonia and Nitrate from Agriculture and Their Effect on Nitrogen Recovery in the European Union and the United States between 1900 and 2050. *J. Environ. Qual.* <https://doi.org/10.2134/jeq2014.03.0102>
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., 2006. Assessment of Nitrogen and Phosphorus Environmental Pressure at European Scale.
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., Aloe, A., 2012. Changes of nitrogen and phosphorus loads to European seas. *Glob. Chang. Biol.* 18, 769–782. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02576.x>
- Grizzetti, B., Liqueste, C., Pistocchi, A., Vigiak, O., Zulian, G., Bouraoui, F., Roo, A. De, Cardoso, A.C., 2019. Relationship between ecological condition and ecosystem services in European rivers, lakes and coastal waters. *Sci. Total Environ.* 671, 452–465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.155>
- Grizzetti, B., Vigiak, O., Udias, A., Aloe, A., Zanni, M., Bouraoui, F., Pistocchi, A., 2021. How EU policies could reduce nutrient pollution in European inland and coastal waters. *Glob. Environ. Chang.* 69, 102281. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102281>
- Grizzetti, B., Vigiak, O., Udias, A., Aloe, A., Zanni, M., Bouraoui, F., Pistocchi, A., Dorati, C., Friedland, R., De Roo, A., Benitez Sanz, C., Leip, A., Bielza, M., 2021. How EU policies could reduce nutrient pollution in European inland and coastal waters. *Glob. Environ. Chang.* 69, 102281. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102281>
- Gu, X., Sun, H., Tick, G.R., Lu, Y., Zhang, Youkuan, Zhang, Yong, Schilling, K., 2020. Identification and Scaling Behavior Assessment of the Dominant Hydrological Factors of Nitrate Concentrations in Streamflow. *J. Hydrol. Eng.* 25, 06020002. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)he.1943-5584.0001934](https://doi.org/10.1061/(asce)he.1943-5584.0001934)
- Guggenmos, M.R., Daughney, C.J., Jackson, B.M., Morgenstern, U., 2011. Regional-scale identification of groundwater-surface water interaction using hydrochemistry and multivariate statistical methods,

- Wairarapa Valley, New Zealand. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 15, 3383–3398. <https://doi.org/10.5194/hess-15-3383-2011>
- Gupta, H. V., Kling, H., Yilmaz, K.K., Martinez, G.F., 2009. Decomposition of the mean squared error and NSE performance criteria: Implications for improving hydrological modelling. *J. Hydrol.* 377, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.08.003>
- Ha, N., Nguyen, H.Q., Cung, N., 2020. Estimation of nitrogen and phosphorus concentrations from water quality surrogates using machine learning in the Tri An Reservoir, Vietnam. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08731-2>
- Hara, J., Atique, U., An, K.G., 2020. Multiyear links between water chemistry, algal chlorophyll, drought-flood regime, and nutrient enrichment in a morphologically complex reservoir. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 1–22. <https://doi.org/10.3390/ijerph17093139>
- Harrison, S., McAree, C., Mulville, W., Sullivan, T., 2019. The problem of agricultural ‘diffuse’ pollution: Getting to the point. *Sci. Total Environ.* 677, 700–717. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.169>
- Harvey, Judson W., Gooseff, M., 2015. River corridor science: Hydrologic exchange and ecological consequences from bedforms to basins. *Water Resour. Res.* 51, 6893–6922. <https://doi.org/10.1002/2015WR017617>. Received
- He, S., Wu, J., Wang, D., He, X., 2022. Predictive modeling of groundwater nitrate pollution and evaluating its main impact factors using random forest. *Chemosphere* 290, 133388. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133388>
- Hernandez-Sancho, F., Molinos-Senante, M., Sala-Garrido, R., 2011. Cost modelling for wastewater treatment processes. *Desalination* 268, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.042>
- Hill, A.R., 2019. Groundwater nitrate removal in riparian buffer zones: a review of research progress in the past 20 years. *Biogeochemistry* 143, 347–369. <https://doi.org/10.1007/s10533-019-00566-5>
- Hilton, J., Hare, M.O., Bowes, M.J., Jones, J.L., 2006. How green is my river? A new paradigm of eutrophication in rivers. *Sci. Total Environ.* 365, 66–83. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.02.055>
- Huang, H., Ouyang, W., Guo, B., Shi, Y., Hao, F., 2014. Vertical and horizontal distribution of soil parameters in intensive agricultural zone and effect on diffuse nitrogen pollution. *Soil Tillage Res.* 144, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.07.006>
- Huang, P., Sauquet, E., Vidal, J.P., Riba, N. Da, 2022. Vulnerability of water resource management to climate change: Application to a Pyrenean valley. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 44, 101241. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101241>
- Hutchins, M.G., Harding, G., Jarvie, H.P., Marsh, T.J., Bowes, M.J., Loewenthal, M., 2020. Intense summer floods may induce prolonged increases in benthic respiration rates of more than one year leading to low river dissolved oxygen. *J. Hydrol. X* 8, 100056. <https://doi.org/10.1016/j.hydroa.2020.100056>
- IGME-DGA, 2012. Trabajos de la Actividad 4 “Identificación y caracterización de la interrelación que se presenta entre aguas subterráneas, cursos fluviales, descargas por manantiales, zonas húmedas y otros ecosistemas naturales de especial interés hídrico”. DHJ. Institut.
- Illueca-Muñoz, J., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, A., Bes-Piá, A., Fajardo-Montañana, V., Martínez-Francisco, F.J., Bernácer-Bonora, I., 2008. Study of different alternatives of tertiary treatments for wastewater reclamation to optimize the water quality for irrigation reuse. *Desalination* 222, 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.157>
- Izzuan, H., Yusri, H., Afhzan, A., Rahim, A., Lailatul, S., Hassan, M., Shairah, I., Halim, A., Abdullah, N.E., 2022. Water Quality Classification Using SVM And XGBoost Method. *IEEE 13th Control Syst. Grad. Res. Colloq.* 231–236.
- Jamei, M., Karbasi, M., Malik, A., 2022. Developing hybrid data-intelligent method using Boruta-random forest optimizer for simulation of nitrate distribution pattern. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2022.107715>
- Jiménez, A., 2017. Evaluación de la calidad del agua en la cuenca del río Guadalquivir mediante técnicas de modelación a gran escala y propuesta de medidas de corrección. *Univ. Politècnica València*.
- Jin, L., Whitehead, P.G., Futter, M.N., Lu, Z., 2012. Modelling the impacts of climate change on flow and nitrate in the River Thames: Assessing potential adaptation strategies. *Hydrol. Res.* 43, 902–916. <https://doi.org/10.2166/nh.2011.080>
- Johanson, R.C., Imhoff, J.C., Kittle, J.L.J., Donigian, A.S.J., 1984. *Hydrological Simulation (HSPF): Users Manual for Re 8.0* 767.
- Johnston, S.G., Maher, D.T., 2022. Drought, megafires and flood - climate extreme impacts on catchment-scale river water quality on Australia’s east coast. *Water Res.* 218, 118510. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118510>

- Kamrath, B., Yuan, Y., 2023. Streamflow duration curve to explain nutrient export in Midwestern USA watersheds: Implication for water quality achievements. *J. Environ. Manage.* 336, 117598. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117598>
- Karaouzas, I., Smeti, E., Kalogianni, E., Skoulikidis, N.T., 2019. Ecological status monitoring and assessment in Greek rivers : Do macroinvertebrate and diatom indices indicate same responses to anthropogenic pressures ? *Ecol. Indic.* 101, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.011>
- Keany, E., 2021. BorutaShap 1.0.16 [WWW Document]. URL <https://pypi.org/project/BorutaShap/> (accessed 8.5.22).
- Keany, E., 2020. BorutaShap : A wrapper feature selection method which combines the Boruta feature selection algorithm with Shapley values. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.4247618>
- Keller, A.A., Garner, K., Rao, N., Knipping, E., Thomas, J., 2023. Hydrological models for climate-based assessments at the watershed scale: A critical review of existing hydrologic and water quality models. *Sci. Total Environ.* 867, 161209. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161209>
- Kiangala, S.K., Wang, Z., 2021. An effective adaptive customization framework for small manufacturing plants using extreme gradient boosting-XGBoost and random forest ensemble learning algorithms in an Industry 4.0 environment. *Mach. Learn. with Appl.* 4, 100024. <https://doi.org/10.1016/j.mlwa.2021.100024>
- Kim, A., Hak Kim, J., Patel, R., 2022. Modification strategies of membranes with enhanced Anti-biofouling properties for wastewater Treatment: A review. *Bioresour. Technol.* 345, 126501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126501>
- Kleiman, M., Barenholtz, E., Galvin, J., 2021. Screening for Early-Stage Alzheimer’s Disease Using Optimized Feature Sets and Machine Learning. *HHS Public Access* 81, 355–366. <https://doi.org/10.3233/JAD-201377.Screening>
- Kling, H., Fuchs, M., Paulin, M., 2012. Runoff conditions in the upper Danube basin under an ensemble of climate change scenarios. *J. Hydrol.* 424–425, 264–277. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.01.011>
- Konečná, J., Karásek, P., Beitlerová, H., Fučík, P., Kapička, J., Podhrázská, J., Kvítek, T., 2019. Using WaTEM/SEDEM and HEC-HMS models for the simulation of episodic hydrological and erosion events in a small agricultural catchment. *Soil Water Res.* 2019, 1–12. <https://doi.org/10.17221/202/2018-swr>
- Krause, S., Boano, F., Cuthbert, M., Fleckenstein, J.H., Lewandowski, J., 2014. Understanding process dynamics at aquifer-surface water interfaces: An introduction to the special section on new modeling approaches and novel experimental technologies. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* 66, 17. <https://doi.org/10.1029/eo066i003p00017-03>
- Kursa, M.B., Rudnicki, W.R., 2010. Feature selection with the boruta package. *J. Stat. Softw.* 36, 1–13. <https://doi.org/10.18637/jss.v036.i11>
- Lasagna, M., De Luca, D.A., Franchino, E., 2016. Nitrate contamination of groundwater in the western Po Plain (Italy): the effects of groundwater and surface water interactions. *Environ. Earth Sci.* 75, 1–16. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5039-6>
- Latif, S.D., Azmi, M.S.B.N., Ahmed, A.N., Fai, C.M., El-Shafie, A., 2020. Application of Artificial Neural Network for Forecasting Nitrate Concentration as a Water Quality Parameter: A Case Study of Feitsui Reservoir, Taiwan. *Int. J. Des. Nat. Ecodynamics* 15, 647–652. <https://doi.org/10.18280/ijdne.150505>
- Ledoux, E., Gomez, E., Monget, J.M., Viavattene, C., Viennot, P., Ducharme, A., Benoit, M., Mignolet, C., Schott, C., Mary, B., 2007. Agriculture and groundwater nitrate contamination in the Seine basin. The STICS-MODCOU modelling chain. *Sci. Total Environ.* 375, 33–47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.002>
- Lee, C.M., Hamm, S.Y., Cheong, J.Y., Kim, K., Yoon, H., Kim, M.S., Kim, J., 2020. Contribution of nitrate-nitrogen concentration in groundwater to stream water in an agricultural head watershed. *Environ. Res.* 184, 109313. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109313>
- Li, J., An, X., Li, Q., Wang, C., Yu, H., Zhou, X., Geng, Y., 2022. Application of XGBoost algorithm in the optimization of pollutant concentration. *Atmos. Res.* 276, 106238. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2022.106238>
- Li, L., Qiao, J., Yu, G., Wang, L., Li, H., Liao, C., Zhu, Z., 2022. Interpretable tree-based ensemble model for predicting beach water quality. *Water Res.* 211, 118078. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118078>
- Li, Y., Huang, Y., Ji, D., Cheng, Y., Nwankwegu, A.S., Paerl, H.W., Tang, C., Yang, Z., Zhao, X., Chen, Y., Li, J., 2022. Storm and floods increase the duration and extent of phosphorus limitation on algal blooms in a tributary of the Three Gorges Reservoir, China. *J. Hydrol.* 607, 127562. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127562>

- Li, Y., Zhang, K., 2018. Pilot scale treatment of polluted surface waters using membrane-aerated biofilm reactor (MABR). *Biotechnol. Equip.* 32, 376–386. <https://doi.org/10.1080/13102818.2017.1399826>
- Li, Zhou, Xiao, J., Evaristo, J., Li, Zhi, 2019. Spatiotemporal variations in the hydrochemical characteristics and controlling factors of streamflow and groundwater in the Wei River of China. *Environ. Pollut.* 254, 113006. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113006>
- Lidón, A., Ramos, C., Ginestar, D., Contreras, W., 2013. Assessment of LEACHN and a simple compartmental model to simulate nitrogen dynamics in citrus orchards. *Agric. Water Manag.* 121, 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2013.01.008>
- Liquete, C., Udias, A., Conte, G., Grizzetti, B., Masi, F., 2016. Integrated valuation of a nature-based solution for water pollution control. Highlighting hidden benefits. *Ecosyst. Serv.* 22, 392–401. <https://doi.org/10.1016/j.ecoser.2016.09.011>
- Lisboa, M.S., Schneider, R.L., Sullivan, P.J., Walter, M.T., 2020. Drought and post-drought rain effect on stream phosphorus and other nutrient losses in the Northeastern USA. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 28, 100672. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2020.100672>
- Liu, L., Dobson, B., Mijic, A., 2023. Optimisation of urban-rural nature-based solutions for integrated catchment water management. *J. Environ. Manage.* 329, 117045. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117045>
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Prog. Oceanogr.* 80, 199–217. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.02.001>
- Lutz, S.R., Mallucci, S., Diamantini, E., Majone, B., Bellin, A., Merz, R., 2016. Hydroclimatic and water quality trends across three Mediterranean river basins. *Sci. Total Environ.* 571, 1392–1406. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.102>
- Ma, M., Zhao, G., He, B., Li, Q., Dong, H., Wang, S., Wang, Z., 2021. XGBoost-based method for flash flood risk assessment. *J. Hydrol.* 598, 126382. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126382>
- Madlala, T., Kanyerere, T., Oberholster, P., Xu, Y., 2019. Application of multi-method approach to assess groundwater-surface water interactions, for catchment management. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 2215–2230. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1819-3>
- Madrigal, J., Solera, A., Suárez-almiñana, S., Paredes-arquiola, J., Andreu, J., Sánchez-quispe, S.T., 2018. Skill assessment of a seasonal forecast model to predict drought events for water resource systems. *J. Hydrol.* 564, 574–587. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.07.046>
- MAGRAMA, M. de A.A. y M.A., 2015. Cambio Climático: Bases Físicas GUÍA RESUMIDA GRUPO DE TRABAJO I DEL QUINTO INFORME DEL IPCC.
- Malagó, A., Bouraoui, F., Grizzetti, B., De Roo, A., 2019. Modelling nutrient fluxes into the Mediterranean Sea. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 22, 100592. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.01.004>
- Malagó, A., Bouraoui, F., Vigiak, O., Grizzetti, B., Pastori, M., 2017. Modelling water and nutrient fluxes in the Danube River Basin with SWAT. *Sci. Total Environ.* 603–604, 196–218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.242>
- Mancuso, G., Bencresciuto, G.F., Lavrnić, S., Toscano, A., 2021. Diffuse water pollution from agriculture: A review of nature-based solutions for nitrogen removal and recovery. *Water (Switzerland)* 13, 1–22. <https://doi.org/10.3390/w13141893>
- MAPA, M. de A.P. y A., 2018. Balance del nitrógeno en la agricultura Española. Año 2016. 110.
- Martínková, M., Hesse, C., Krysanova, V., Vetter, T., Hanel, M., 2011. Potential impact of climate change on nitrate load from the Jizera catchment (Czech Republic). *Phys. Chem. Earth* 36, 673–683. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.08.013>
- Massarsky, A., Moon, T.W., Van Der Kraak, G.J., de Souza Machado, A.A., Gillis, P.L., Giacomini, M., Servos, M.R., Wilson, J., Jasinska, E.J., Sultana, T., Goss, G.G., Metcalfe, C.D., Matsumoto, J., Gagné, F., 2015. Assessment of biomarkers for contaminants of emerging concern on aquatic organisms downstream of a municipal wastewater discharge. *Sci. Total Environ.*
- Mayor, Á., Beltran, E., Cortina, J.L., Valderrama, C., 2023. Nitrogen flow analysis in Spain: Perspectives to increase sustainability. *Sci. Total Environ.* 858, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160117>
- Mcdonald, R.I., Weber, K.F., Padowski, J., Boucher, T., Shemie, D., 2016. Estimating watershed degradation over the last century and its impact on water-treatment costs for the world ' s large cities. *Proc Natl Acad Sci U S A.* <https://doi.org/10.1073/pnas.1605354113>
- McGrane, S.J., 2016. Impacts of urbanisation on hydrological and water quality dynamics, and urban water management: a review. *Hydrol. Sci. J.* 61, 2295–2311. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1128084>

- McLachlan, P.J., Chambers, J.E., Uhlemann, S.S., Binley, A., 2017. Geophysical characterisation of the groundwater–surface water interface. *Adv. Water Resour.* 109, 302–319. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.09.016>
- Mehdi, B., Ludwig, R., Lehner, B., 2015. Evaluating the impacts of climate change and crop land use change on streamflow, nitrates and phosphorus: A modeling study in Bavaria. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 4, 60–90. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2015.04.009>
- Meyer, A.M., Fuenfrocken, E., Kautenburger, R., Cairault, A., Beck, H.P., 2021. Detecting pollutant sources and pathways: High-frequency automated online monitoring in a small rural French/German transborder catchment. *J. Environ. Manage.* 290, 112619. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112619>
- Ministerio para la transición ecológica y el reto Demográfico, M., 2020. Informe de seguimiento de la directiva 91/676/CEE contaminación del agua por nitratos utilizados en la agricultura.
- Miranda, D., Caniani, D., Colucci, M.T., Ostoich, M., 2021. Assessing the fluvial system resilience of the river Bacchiglione to point sources of pollution in Northeast Italy: a novel Water Resilience Index (WRI) approach. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 36775–36792. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13157-5>
- Mishra, A., Alnahit, A., Campbell, B., 2021. Impact of land uses, drought, flood, wildfire, and cascading events on water quality and microbial communities: A review and analysis. *J. Hydrol.* 596, 125707. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125707>
- Mitsch, W.J., Day, J.W., Gilliam, J.W., Groffman, P.M., Hey, D.L., Randall, G.W., Wang, N., 2001. Reducing nitrogen loading to the gulf of Mexico from the Mississippi River Basin: Strategies to counter a persistent ecological problem. *Bioscience* 51, 373–388. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2001\)051\[0373:RNLTTG\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2001)051[0373:RNLTTG]2.0.CO;2)
- MMA, 2008. Instrucción de Planificación Hidrológica 75–85.
- Moriasi, D., Arnold, J., Van Liew, M., Bingner, R., Harmel, R., Veith, T., 2007. Model evaluation. *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.* 39, 227–234. <https://doi.org/10.1234/590>
- Morris, L., Colombo, V., Hassell, K., Kellar, C., Leahy, P., Long, S.M., Myers, J.H., Pettigrove, V., 2017. Municipal wastewater effluent licensing: A global perspective and recommendations for best practice. *Sci. Total Environ.* 580, 1327–1339. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.096>
- Mosley, L.M., 2015. Drought impacts on the water quality of freshwater systems; review and integration. *Earth-Science Rev.* 140, 203–214. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.010>
- MPR, Ministerio de la presidencia, relaciones con las cortes y memoria democrática, 2022. Real Decreto 47/2022 de 18 enero, sobre protección de las aguas contra la contaminación difusa producida por los nitratos procedentes de las fuentes agrarias, Boe-a-2022-860.
- Munné, A., Prat, N., Solà, C., Bonada, N., Rieradevall, M., 2003. A simple field method for assessing the ecological quality of riparian habitat in rivers and streams : QBR index. *Aquat. Conserv. Mar. Freshw. Ecosyst* 163, 147–163. <https://doi.org/10.1002/aqc.529>
- Najah Ahmed, A., Binti Othman, F., Abdulmohsin Afan, H., Khaleel Ibrahim, R., Ming Fai, C., Shabbir Hossain, M., Ehteram, M., Elshafie, A., 2019. Machine learning methods for better water quality prediction. *J. Hydrol.* 578. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124084>
- Nan, X., Lavrić, S., Toscano, A., 2020. Potential of constructed wetland treatment systems for agricultural wastewater reuse under the EU framework. *J. Environ. Manage.* 275. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111219>
- Nasir, N., Kansal, A., Alshaltone, O., Barneih, F., Sameer, M., Shanableh, A., Al-shamma, A., 2022. Journal of Water Process Engineering Water quality classification using machine learning algorithms. *J. Water Process Eng.* 48, 102920. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102920>
- Neal, C., Robinson, M., Reynolds, B., Neal, M., Rowland, P., Grant, S., Norris, D., Williams, B., Sleep, D., Lawlor, A., 2010. Hydrology and water quality of the headwaters of the River Severn: Stream acidity recovery and interactions with plantation forestry under an improving pollution climate. *Sci. Total Environ.* 408, 5035–5051. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.047>
- Nikolaidis, N.P., Phillips, G., Poikane, S., Várбірó, G., Bouraoui, F., Malagó, A., Lilli, M., 2022. River and lake nutrient targets that support ecological status: European scale gap analysis and strategies for the implementation of the Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 813. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151898>
- Niswonger, R.G., Panday, S., Ibaraki, M., 2005. MODFLOW-NWT , A Newton Formulation for MODFLOW-2005.
- Nourani, V., Andalib, G., Dąbrowska, D., 2017. Conjunction of wavelet transform and SOM-mutual information data pre-processing approach for AI-based Multi-Station nitrate modeling of watersheds.

- J. Hydrol. 548, 170–183. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.03.002>
- Oduor, B.O., Campo-Bescós, M.Á., Lana-Renault, N., Casali, J., 2023. Effects of climate change on streamflow and nitrate pollution in an agricultural Mediterranean watershed in Northern Spain. *Agric. Water Manag.* 285, 0–11. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2023.108378>
- Oehler, F., Elliott, A.H., 2011. Science of the Total Environment Predicting stream N and P concentrations from loads and catchment characteristics at regional scale : A concentration ratio method. *Sci. Total Environ.* 409, 5392–5402. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.025>
- Ortega-gómez, T., Pérez-martín, M.A., Estrela, T., 2018. Improvement of the drought indicators system in the Júcar River 611, 276–290. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.250>
- Ortega-Reig, M., Sanchis-Ibor, C., Palau-Salvador, G., García-Mollá, M., Avellá-Reus, L., 2017. Institutional and management implications of drip irrigation introduction in collective irrigation systems in Spain. *Agric. Water Manag.* 187, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2017.03.009>
- Panagopoulos, Y., Georgiou, E., Grammatikogiannis, A., Polizo, E., Mimikou, M., 2008. Impacts of Human Interaction on the Sediment Transport Processes in the Arachtos River Basin, Western Greece. *Eur. Water* 21, 3–15.
- Panagopoulos, Y., Makropoulos, C., Mimikou, M., 2011. Diffuse Surface Water Pollution: Driving Factors for Different Geoclimatic Regions. *Water Resour. Manag.* 25, 3635–3660. <https://doi.org/10.1007/s11269-011-9874-2>
- Pang, S., Wang, X., Melching, C.S., Guo, H., Li, W., 2022. Identification of multilevel priority management areas for diffuse pollutants based on streamflow continuity in a water-deficient watershed. *J. Clean. Prod.* 351, 131322. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131322>
- Pang, X., Gao, Y., Guan, M., 2023. Linking downstream river water quality to urbanization signatures in subtropical climate. *Sci. Total Environ.* 870, 161902. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161902>
- Parajuli, P.B., Risal, A., 2021. Evaluation of climate change on streamflow, sediment, and nutrient load at watershed scale. *Climate* 9. <https://doi.org/10.3390/cli9110165>
- Pardo-Igúzquiza, E., Collados-Lara, A.J., Pulido-Velazquez, D., 2019. Potential future impact of climate change on recharge in the Sierra de las Nieves (southern Spain) high-relief karst aquifer using regional climate models and statistical corrections. *Environ. Earth Sci.* 78, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8594-4>
- Paredes-Arquiola, J., 2021. Manual técnico del modelo respuesta rápida del estado ambiental (R2EA) de masas de agua superficiales continentales.
- Paredes-Arquiola, J., Andreu-Álvarez, J., Martín-Monerris, M., Solera, A., 2010. Water Quantity and Quality Models Applied to the Jucar River Basin, Spain. *Water Resour. Manag.* 24, 2759–2779. <https://doi.org/10.1007/s11269-010-9578-z>
- Paredes, I., Otero, N., Soler, A., Green, A.J., Soto, D.X., 2020. Agricultural and urban delivered nitrate pollution input to Mediterranean temporary freshwaters. *Agric. Ecosyst. Environ.* 294, 106859. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.106859>
- Park, S.S., Lee, Y.S., 2002. A water quality modeling study of the Nakdong River, Korea. *Ecol. Modell.* 152, 65–75. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(01\)00489-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(01)00489-6)
- Paz, J.M.D., Delgado, J.A., Ramos, C., Shaffer, M.J., Barbarick, K.K., 2009. Use of a new GIS nitrogen index assessment tool for evaluation of nitrate leaching across a Mediterranean region. *J. Hydrol.* 365, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.11.022>
- Peiró-Signes, Á., Segarra-Oña, M., Trull-Domínguez, Ó., Sánchez-Planelles, J., 2022. Exposing the ideal combination of endogenous–exogenous drivers for companies’ ecoinnovative orientation: Results from machine-learning methods. *Socioecon. Plann. Sci.* 79. <https://doi.org/10.1016/j.seps.2021.101145>
- Peña-Guerrero, M., Nauditt, A., Ribbe, L., Meza, F., 2020. Drought impacts on water quality and potential implications for agricultural production in the Maipo River Basin , Central Chile. *Hydrol. Sci. J.* 65. <https://doi.org/10.1080/02626667.2020.1711911>
- Peral García, C., Navascués Fernández-Victorio, B., Ramos Calzado, P., 2021. Serie de precipitación diaria en rejilla con fines climáticos. Ser. precipitación diaria en rejilla con fines climáticos. <https://doi.org/10.31978/014-17-009-5>
- Pérez-Martín, M. ángel, Vicent-Pastor, P., Miñana-Albanell, C., Estrela-Segrelles, C., 2022. Climate Change Adaptation Plan in the Júcar River Basin District, Spain 3219–3226. <https://doi.org/10.3850/IAHR-39WC2521711920221668>
- Pérez-Martín, M.Á., Benedito-Castillo, S., 2023. Fertigation to recover nitrate-polluted aquifer and improve a long time eutrophicated lake, Spain. *Sci. Total Environ.* 894, 165020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165020>

- Pérez-Martín, M.A., Estrela, T., Andreu, J., Ferrer, J., 2014. Modeling water resources and river-aquifer interaction in the Júcar River Basin, Spain. *Water Resour. Manag.* 28, 4337–4358. <https://doi.org/10.1007/s11269-014-0755-3>
- Pérez-Martín, M.A., Estrela, T., del-Amo, P., 2016. Measures required to reach the nitrate objectives in groundwater based on a long-term nitrate model for large river basins (Júcar, Spain). *Sci. Total Environ.* 566–567, 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.206>
- Pérez Martín, M.Á., Estrela Segrelles, C., 2022. Plan de Adaptación al Cambio Climático de la Demarcación del Júcar.
- Petersen, R.J., Blicher-Mathiesen, G., Rolighed, J., Andersen, H.E., Kronvang, B., 2021. Three decades of regulation of agricultural nitrogen losses: Experiences from the Danish Agricultural Monitoring Program. *Sci. Total Environ.* 787, 147619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147619>
- Poikane, S., Kelly, M.G., Salas, F., Pitt, J., Jarvie, H.P., Claussen, U., Leujak, W., Lyche, A., Teixeira, H., Phillips, G., 2019a. Science of the Total Environment Nutrient criteria for surface waters under the European Water Framework Directive: Current state-of-the-art, challenges and future outlook. *Sci. Total Environ.* 695, 133888. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133888>
- Poikane, S., Kelly, M.G., Salas, F., Pitt, J., Jarvie, H.P., Claussen, U., Leujak, W., Lyche, A., Teixeira, H., Phillips, G., 2019b. Nutrient criteria for surface waters under the European Water Framework Directive: Current state-of-the-art, challenges and future outlook. *Sci. Total Environ.* 695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133888>
- Poikane, S., Várbiro, G., Kelly, M.G., Birk, S., Phillips, G., 2021. Estimating river nutrient concentrations consistent with good ecological condition: More stringent nutrient thresholds needed. *Ecol. Indic.* 121. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.107017>
- Pokhrel, Y., Felfelani, F., Satoh, Y., Boulange, J., Burek, P., Gädeke, A., Gerten, D., Gosling, S.N., Grillakis, M., Gudmundsson, L., Hanasaki, N., Kim, H., Koutroulis, A., Liu, J., Papadimitriou, L., Schewe, J., Müller Schmied, H., Stacke, T., Telteu, C.E., Thiery, W., Veldkamp, T., Zhao, F., Wada, Y., 2021. Global terrestrial water storage and drought severity under climate change. *Nat. Clim. Chang.* 11, 226–233. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-00972-w>
- Puczko, K., Jekatierynczuk-Rudczyk, E., 2020. Extreme Hydro-Meteorological Events Influence to Water Quality of Small Rivers in Urban Area: A Case Study in Northeast Poland. *Sci. Rep.* 10, 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67190-4>
- Qiu, J., Shen, Z., Xie, H., 2023. Drought impacts on hydrology and water quality under climate change. *Sci. Total Environ.* 858, 159854. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159854>
- Radini, S., González-Camejo, J., Andreola, C., Eusebi, A.L., Fatone, F., 2023. Risk management and digitalisation to overcome barriers for safe reuse of urban wastewater for irrigation – A review based on European practice. *J. Water Process Eng.* 53. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103690>
- Rafiei, V., Nejadhashemi, A.P., Mushtaq, S., Bailey, R.T., An-vo, D., 2022. Groundwater-surface water interactions at wetland interface: Advancement in catchment system modeling. *Environ. Model. Softw.* 152, 105407. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2022.105407>
- Räisänen, J., Rätty, O., 2013. Projections of daily mean temperature variability in the future: Cross-validation tests with ENSEMBLES regional climate simulations. *Clim. Dyn.* 41, 1553–1568. <https://doi.org/10.1007/S00382-012-1515-9/FIGURES/13>
- Ramos, C., Agut, A., Lidón, A.L., 2002. Nitrate leaching in important crops of the Valencian Community region (Spain). *Environ. Pollut.* 118, 215–223. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00314-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00314-1)
- Ramprasad, C., Smith, C.S., Memon, F.A., Philip, L., 2017. Removal of chemical and microbial contaminants from greywater using a novel constructed wetland: GROW. *Ecol. Eng.* 106, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.05.022>
- Raoelison, O.D., Valenca, R., Lee, A., Karim, S., Webster, J.P., Poulin, B.A., Mohanty, S.K., 2023. Wildfire impacts on surface water quality parameters: Cause of data variability and reporting needs. *Environ. Pollut.* 317, 120713. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120713>
- Reading, L.P., Bajracharya, K., Wang, J., 2019. Simulating deep drainage and nitrate leaching on a regional scale: implications for groundwater management in an intensively irrigated area. *Irrig. Sci.* 37, 561–581. <https://doi.org/10.1007/s00271-019-00636-4>
- Rivadeneira Vera, J.F., Zambrano Mera, Y.E., Pérez-Martín, M.Á., 2020. Adapting water resources systems to climate change in tropical areas: Ecuadorian coast. *Sci. Total Environ.* 703, 135554. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135554>
- Rizzo, A., Sarti, C., Nardini, A., Conte, G., Masi, F., Pistocchi, A., 2023. Nature-based solutions for nutrient pollution control in European agricultural regions: A literature review. *Ecol. Eng.* 186, 106772.

- <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2022.106772>
- Rodriguez-Galiano, V., Mendes, M.P., Garcia-Soldado, M.J., Chica-Olmo, M., Ribeiro, L., 2014. Predictive modeling of groundwater nitrate pollution using Random Forest and multisource variables related to intrinsic and specific vulnerability: A case study in an agricultural setting (Southern Spain). *Sci. Total Environ.* 476–477, 189–206. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.001>
- Rodriguez-galiano, V.F., Luque-espinar, J.A., Chica-olmo, M., Mendes, M.P., 2018. Feature selection approaches for predictive modelling of groundwater nitrate pollution : An evaluation of fi lters , embedded and wrapper methods. *Sci. Total Environ.* 624, 661–672. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.152>
- Romero-Matos, J., Cánovas, C.R., Macías, F., Pérez-López, R., León, R., Millán-Becerro, R., Nieto, J.M., 2023. Wildfire effects on the hydrogeochemistry of a river severely polluted by acid mine drainage. *Water Res.* 233. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119791>
- Romero, E., Garnier, J., Billen, G., Peters, F., Lassaletta, L., 2016. Water management practices exacerbate nitrogen retention in Mediterranean catchments. *Sci. Total Environ.* 573, 420–432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.007>
- Romero, E., Garnier, J., Lassaletta, L., Billen, G., Le Gendre, R., Riou, P., Cugier, P., 2013. Large-scale patterns of river inputs in southwestern Europe: Seasonal and interannual variations and potential eutrophication effects at the coastal zone. *Biogeochemistry* 113, 481–505. <https://doi.org/10.1007/s10533-012-9778-0>
- Romero, I., Moragues, M., González del Río, J., Hermosilla, Z., Sánchez-Arcilla, A., Sierra, J.P., Möso, C., 2007. Nutrient Behavior in the Júcar Estuary and Plume. *J. Coast. Res.* 10047, 48–55. <https://doi.org/10.2112/1551-5036-47.sp1.48>
- Rotiroti, M., Sacchi, E., Caschetto, M., Zanotti, C., Fumagalli, L., Biasibetti, M., Bonomi, T., Leoni, B., 2023. Groundwater and surface water nitrate pollution in an intensively irrigated system : Sources , dynamics and adaptation to climate change. *J. Hydrol.* 623, 129868. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129868>
- Rust, A.J., Hogue, T.S., Saxe, S., McCray, J., 2018. Post-fire water-quality response in the western United States. *Int. J. Wildl. Fire* 27, 203–216. <https://doi.org/10.1071/WF17115>
- Sathya, R., Arasu, M.V., Al-Dhabi, N.A., Vijayaraghavan, P., Ilavenil, S., Rejiniemon, T.S., 2023. Towards sustainable wastewater treatment by biological methods – A challenges and advantages of recent technologies. *Urban Clim.* 47, 101378. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101378>
- Seidenfaden, I.K., Sonnenborg, T.O., Børgesen, C.D., Trolle, D., Olesen, J.E., Refsgaard, J.C., 2022. Impacts of land use, climate change and hydrological model structure on nitrate fluxes: Magnitudes and uncertainties. *Sci. Total Environ.* 830. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154671>
- Serpa, D., Nunes, J.P., Keizer, J.J., Abrantes, N., 2017. Impacts of climate and land use changes on the water quality of a small Mediterranean catchment with intensive viticulture. *Environ. Pollut.* 224, 454–465. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.026>
- Serrano, M.A., Cobos, M., Magaña, P.J., Díez-Minguito, M., 2020. Sensitivity of Iberian estuaries to changes in sea water temperature, salinity, river flow, mean sea level, and tidal amplitudes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 236. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106624>
- Shahhosseini, M., Martinez-Feria, R.A., Hu, G., Archontoulis, S. V., 2019. Maize yield and nitrate loss prediction with machine learning algorithms. *Environ. Res. Lett.* 14. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab5268>
- Shehata, N., Egirani, D., Olabi, A.G., Inayat, A., Abdelkareem, M.A., Chae, K.J., Sayed, E.T., 2023. Membrane-based water and wastewater treatment technologies: Issues, current trends, challenges, and role in achieving sustainable development goals, and circular economy. *Chemosphere* 320. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137993>
- Shi, Z., Qin, S., Zhang, C., Chiu, Y., Zhang, L., 2020. The Impacts of Water Pollution Emissions on Public Health in 30 Provinces of China. *Healthcare* 8, 119. <https://doi.org/10.3390/healthcare8020119>
- Sieling, K., Kage, H., 2006. N balance as an indicator of N leaching in an oilseed rape – winter wheat – winter barley rotation 115, 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.01.011>
- Singh, B., Craswell, E., 2021. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water : an increasingly pervasive global problem. *SN Appl. Sci.* 3, 1–24. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04521-8>
- Singh, S., Anil, A.G., Kumar, V., Kapoor, D., Subramanian, S., Singh, J., Ramamurthy, P.C., 2022a. Nitrates in the environment: A critical review of their distribution, sensing techniques, ecological effects and remediation. *Chemosphere* 287, 131996. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131996>
- Singh, S., Anil, A.G., Kumar, V., Kapoor, D., Subramanian, S., Singh, J., Ramamurthy, P.C., 2022b. Nitrates

- in the environment : A critical review of their distribution , sensing techniques , ecological effects and remediation. *Chemosphere* 287, 131996. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131996>
- Singha, S., Pasupuleti, S., Singha, S.S., Singh, R., Kumar, S., 2021. Prediction of groundwater quality using efficient machine learning technique. *Chemosphere* 276, 130265. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130265>
- Sinha, E., Michalak, A.M., Balaji, V., 2017. Eutrophication will increase during the 21st century as a result of precipitation changes. *Science* (80-.). 357, 1–5. <https://doi.org/10.1126/science.aan2409>
- Sinha, E., Michalak, A.M., Calvin, K. V., Lawrence, P.J., 2019. Societal decisions about climate mitigation will have dramatic impacts on eutrophication in the 21 st century. *Nat. Commun.* 10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08884-w>
- Slater, L., Villarini, G., Archfield, S., Faulkner, D., Lamb, R., Khouakhi, A., Yin, J., 2021. Global Changes in 20-Year, 50-Year, and 100-Year River Floods. *Geophys. Res. Lett.* 48, 1–10. <https://doi.org/10.1029/2020GL091824>
- Smith, H.G., Sheridan, G.J., Lane, P.N.J., Nyman, P., Haydon, S., 2011. Wildfire effects on water quality in forest catchments: A review with implications for water supply. *J. Hydrol.* 396, 170–192. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.10.043>
- Smol, M., Adam, C., Preisner, M., 2020. Circular economy model framework in the European water and wastewater sector. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 22, 682–697. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00960-z>
- Sokolova, M., Lapalme, G., 2009. A systematic analysis of performance measures for classification tasks. *Inf. Process. Manag.* 45, 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.ipm.2009.03.002>
- Suárez-Almiñana, S., Paredes-Arquiola, J., Andreu, J., Solera, A., 2021. Climate change effect on water quality in the Júcar River Basin. *Ing. del Agua* 25, 75–95. <https://doi.org/10.4995/la.2021.14644>
- Sun, S., Zhang, J., Cai, C., Cai, Z., Li, X., Wang, R., 2020. Coupling of non-point source pollution and soil characteristics covered by *Phyllostachys edulis* stands in hilly water source area. *J. Environ. Manage.* 268, 110657. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.110657>
- Tallaksen, L., Van Lanen, H., Hisdal, H., 2004. *Hydrological Drought: Processes and Estimation Methods for Streamflow and ...* - Google Libros. Elsevier B.V., Amsterdam.
- Tan, X., Zhang, Q., Burford, M.A., Sheldon, F., Bunn, S.E., 2017. Benthic Diatom Based Indices for Water Quality Assessment in Two Subtropical Streams. *Front. Microbiol.* 8601file:///C:/Users/A315-21-99M2/Documents/Articulo Artif. Intell. Intell. 8. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00601>
- Tavakoly, A.A., Habets, F., Saleh, F., Yang, Z.L., Bourgeois, C., Maidment, D.R., 2019. An integrated framework to model nitrate contaminants with interactions of agriculture, groundwater, and surface water at regional scales: The STICS–EauDyssée coupled models applied over the Seine River Basin. *J. Hydrol.* 568, 943–958. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.11.061>
- Temino-Boes, R., García-Bartual, R., Romero, I., Romero-Lopez, R., 2021. Future trends of dissolved inorganic nitrogen concentrations in Northwestern Mediterranean coastal waters under climate change. *J. Environ. Manage.* 282, 111739. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111739>
- Teng, Y., Hu, B., Zheng, J., Wang, J., Zhai, Y., Zhu, C., 2018. Water quality responses to the interaction between surface water and groundwater along the Songhua River, NE China. *Hydrogeol. J.* 26, 1591–1607. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1738-x>
- TetraTech Inc., 2018. Assessment of surface water model maintenance and support status 61, Contract Number #EP-C-14-016.
- Thornhill, I., Ho, J.G., Zhang, Y., Li, H., Ho, K.C., Miguel-Chinchilla, L., Loïsel, S.A., 2017. Prioritising local action for water quality improvement using citizen science; a study across three major metropolitan areas of China. *Sci. Total Environ.* 584–585, 1268–1281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.200>
- Tomperi, J., Koivuranta, E., Leiviskä, K., 2017. Journal of Water Process Engineering Predicting the effluent quality of an industrial wastewater treatment plant by way of optical monitoring. *J. Water Process Eng.* 16, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.02.004>
- Tong, S.T.Y., Sun, Y., Ranatunga, T., He, J., Yang, Y.J., 2012. Predicting plausible impacts of sets of climate and land use change scenarios on water resources. *Appl. Geogr.* 32, 477–489. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOG.2011.06.014>
- Trang, N.T.T., Shrestha, S., Shrestha, M., Datta, A., Kawasaki, A., 2017. Evaluating the impacts of climate and land-use change on the hydrology and nutrient yield in a transboundary river basin: A case study in the 3S River Basin (Sekong, Sesan, and Srepok). *Sci. Total Environ.* 576, 586–598. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.138>
- Tyralis, H., Papacharalampous, G., Langousis, A., 2019. A Brief Review of Random Forests for Water

- Scientists and Practitioners and Their Recent History in Water Resources. Water (Switzerland).
- Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., Lewis, K.A., 2021. A broad-scale spatial analysis of the environmental benefits of fertiliser closed periods implemented under the Nitrates Directive in Europe. *J. Environ. Manage.* 299, 113674. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113674>
- Uclés, J., 2016. Evaluación de la calidad del agua en la cuenca del río Ebro mediante técnicas de modelación a gran escala y propuesta de medidas de corrección.
- Vagheci, H., Laini, A., Vezza, P., Palau-Salvador, G., Boano, F., 2023. Climate change impact on the ecological status of rivers: The case of Albaida Valley (SE Spain). *Sci. Total Environ.* 893. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164645>
- Valerio, C., Stefano, L. De, Martínez-muñoz, G., Garrido, A., 2021. Science of the Total Environment A machine learning model to assess the ecosystem response to water policy measures in the Tagus River Basin (Spain). *Sci. Total Environ.* 750, 141252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141252>
- Van Loon, A.F., 2015a. Hydrological drought explained. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 2, 359–392. <https://doi.org/10.1002/WAT2.1085>
- Van Loon, A.F., 2015b. Hydrological drought explained. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 2, 359–392. <https://doi.org/10.1002/WAT2.1085>
- Van Rossum, G., 1999. Python/C API Reference Manual.
- Vázquez, S., 2017. Mejoras de la componente Subterránea y la relación río-acuífero del modelo PATRICAL en el ámbito de la Confederación Hidrográfica del Júcar. <http://www.mendeley.com/research/trabajo-fin-grado-3/2014-2015>.
- Venkataraju, A., Arumugam, D., Stepan, C., Kiran, R., Peters, T., 2023. A review of machine learning techniques for identifying weeds in corn. *Smart Agric. Technol.* 3, 100102. <https://doi.org/10.1016/j.atech.2022.100102>
- Vergara, J.R., Estévez, P.A., 2014. A review of feature selection methods based on mutual information. *Neural Comput. Appl.* 24, 175–186. <https://doi.org/10.1007/s00521-013-1368-0>
- Vigiak, O., Udías, A., Grizzetti, B., Zanni, M., Aloe, A., Weiss, F., Hristov, J., Bisselink, B., de Roo, A., Pistocchi, A., 2023. Recent regional changes in nutrient fluxes of European surface waters. *Sci. Total Environ.* 858. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160063>
- Vigiak, O., Udías, A., Pistocchi, A., Zanni, M., Aloe, A., Grizzetti, B., 2021. Probability maps of anthropogenic impacts affecting ecological status in European rivers. *Ecol. Indic.* 126, 107684. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107684>
- Vystavna, Y., Paule-Mercado, M.C., Schmidt, S.I., Hejzlar, J., Porcal, P., Matiatos, I., 2023. Nutrient dynamics in temperate European catchments of different land use under changing climate. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 45, 101288. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101288>
- Wang, S., Wang, A., Yang, D., Gu, Y., Tang, L., Sun, X., 2023. Understanding the spatiotemporal variability in nonpoint source nutrient loads and its effect on water quality in the upper Xin'an river basin, Eastern China. *J. Hydrol.* 621, 129582. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129582>
- Wang, X., Liu, X., Wang, L., Yang, J., Wan, X., Liang, T., 2022. A holistic assessment of spatiotemporal variation, driving factors, and risks influencing river water quality in the northeastern Qinghai-Tibet Plateau. *Sci. Total Environ.* 100061. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157942>
- Whitehead, P.G., Jin, L., Bussi, G., Voepel, H.E., Darby, S.E., Vasilopoulos, G., Manley, R., Rodda, H., Hutton, C., Hackney, C., Tri, V.P.D., Hung, N.N., 2019. Water quality modelling of the Mekong River basin: Climate change and socioeconomics drive flow and nutrient flux changes to the Mekong Delta. *Sci. Total Environ.* 673, 218–229. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.315>
- Whitehead, P.G., Wade, A.J., Butterfield, D., 2009. Potential impacts of climate change on water quality and ecology in six UK Rivers. *Hydrol. Res.* 40, 113–122. <https://doi.org/10.2166/nh.2009.078>
- Wiering, M., Liefferink, D., Boezeman, D., Kaufmann, M., Crabbé, A., Kurstjens, N., 2020. The wicked problem the water framework directive cannot solve. The governance approach in dealing with pollution of nutrients in surface water in the Netherlands, Flanders, Lower Saxony, Denmark and Ireland. *Water (Switzerland)* 12. <https://doi.org/10.3390/W12051240>
- Wilks, D., 2007. Statistical methods in the atmospheric sciences, Meteorological Applications. <https://doi.org/10.1002/met.16>
- Worqlul, A.W., Ayana, E.K., Yen, H., Jeong, J., MacAlister, C., Taylor, R., Gerik, T.J., Steenhuis, T.S., 2018. Evaluating hydrologic responses to soil characteristics using SWAT model in a paired-watersheds in the Upper Blue Nile Basin. *Catena* 163, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.12.040>
- Wu, R., Painumkal, J.T., Volk, J.M., Liu, S., 2017. Parameter Estimation of Nonlinear Nitrate Prediction Model Using Genetic Algorithm 1893–1899.

- Wuijts, S., Claessens, J., Farrow, L., Doody, D.G., Klages, S., Christophoridis, C., Cvejić, R., Glavan, M., Nesheim, I., Platjouw, F., Wright, I., Rowbottom, J., Graversgaard, M., van den Brink, C., Leitão, I., Ferreira, A., Boekhold, S., 2021. Protection of drinking water resources from agricultural pressures: Effectiveness of EU regulations in the context of local realities. *J. Environ. Manage.* 287. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112270>
- Xiao, J., Jin, Z., Wang, J., 2014. Assessment of the hydrogeochemistry and groundwater quality of the tarim river basin in an extreme arid region, NW China. *Environ. Manage.* 53, 135–146. <https://doi.org/10.1007/s00267-013-0198-2>
- Yan, T., Zhang, P., Feng, Q., Khoshnevisan, B., Sun, Q., Shi, H., 2023. Long-term variations in external phosphorus inputs and riverine phosphorus export in a typical arid and semiarid irrigation watershed. *J. Environ. Manage.* 342, 118065. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118065>
- Yin, S., Gao, G., Li, Y., Xu, Y.J., Turner, R.E., Ran, L., Wang, X., Fu, B., 2023. Long-term trends of streamflow, sediment load and nutrient fluxes from the Mississippi River Basin: Impacts of climate change and human activities. *J. Hydrol.* 616. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128822>
- Yuan, L., Sinshaw, T., Forshay, K.J., 2020. Review of Watershed-Scale Water Quality and Nonpoint Source Pollution Models. *Geosci.* 1–33.
- Yuan, W., Liu, Q., Song, S., Lu, Y., Yang, S., Fang, Z., Shi, Z., 2023. A climate-water quality assessment framework for quantifying the contributions of climate change and human activities to water quality variations. *J. Environ. Manage.* 333. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117441>
- Zamani Joharestani, M., Cao, C., Ni, X., Bashir, B., Talebiesfandarani, S., 2019. PM2.5 Prediction Based on Random Forest, XGBoost, and Deep Learning Using Multisource Remote Sensing Data. *Mehdi* 6425–6432.
- Zhang, S., Hou, X., Wu, C., Zhang, C., 2020. Impacts of climate and planting structure changes on watershed runoff and nitrogen and phosphorus loss. *Sci. Total Environ.* 706, 134489. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134489>
- Zhong, L., Hu, L., Zhou, H., 2019. Deep learning based multi-temporal crop classification. *Remote Sens. Environ.* 221, 430–443. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2018.11.032>
- Zhou, X., Jomaa, S., Yang, X., Merz, R., Wang, Y., Rode, M., 2022. Exploring the relations between sequential droughts and stream nitrogen dynamics in central Germany through catchment-scale mechanistic modelling. *J. Hydrol.* 614, 128615. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128615>
- Zhu, M., Wang, J., Yang, X., Zhang, Y., Zhang, L., Ren, H., Wu, B., Ye, L., 2022a. A review of the application of machine learning in water quality evaluation. *Eco-Environment Heal.* 1, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.06.001>
- Zhu, M., Wang, J., Yang, X., Zhang, Y., Zhang, L., Ren, H., Wu, B., Ye, L., 2022b. A review of the application of machine learning in water quality evaluation. *Eco-Environment Heal.* 1, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.06.001>
- Zou, X.-Y., Peng, X.-Y., Zhao, X.-X., Chang, C.-P., 2022. The impact of extreme weather events on water quality: international evidence. *Nat. Hazards* 115. <https://doi.org/10.1007/s11069-022-05548-9>
- Zufiaurre, R., Martín-Ramos, P., Cuchí, J.A., 2019. Nitrates in groundwater of small shallow aquifers in the western side of Hoya de Huesca (NE Spain). *Agronomy* 10. <https://doi.org/10.3390/agronomy10010022>

3 Artículo 2. Efecto del cambio climático en la calidad del agua de la Confederación Hidrográfica del Júcar y alternativas para mejorar su estado

3.1 Resumen

Los aportes excesivos de nutrientes a los ecosistemas acuáticos suponen importantes amenazas para las masas de agua y sus entornos asociados. Estas amenazas incluyen la eutrofización, la pérdida de biodiversidad, la contaminación del agua potable y de las aguas subterráneas, el aumento de las floraciones de algas nocivas, las alteraciones de los ecosistemas acuáticos y el agotamiento del oxígeno (Hilton et al., 2006; McDonald et al., 2016; Grizzetti et al., 2019). A pesar de los esfuerzos realizados para disminuir las cargas de los contaminantes, la calidad de las aguas superficiales en la Unión Europea (UE) sigue siendo una problemática importante, ya que el 60% de las masas de agua superficiales presentan un mal estado ecológico (EEA, 2018). Este problema es especialmente pronunciado en regiones caracterizadas por prácticas agrícolas intensivas y una elevada densidad de población (Carvalho et al., 2019; Vigiak et al., 2021). La DHJ se encuentra ubicada en la región mediterránea, un área muy sensible al cambio climático debido a los cambios proyectados de la disminución de la precipitación y la alta demanda de recursos hídricos (Serrano et al., 2020; Estrela-Segrelles et al., 2021).

El cambio climático altera el transporte de nutrientes y su persistencia en los cursos de agua en respuesta a los cambios en los patrones de precipitaciones, temperatura e hidrología (Trang et al., 2017; Whitehead et al., 2019). El aumento de las temperaturas y los cambios en las concentraciones de nutrientes también amenazan la disponibilidad de agua para el consumo humano y la agricultura (Mirauda et al., 2021). Esta compleja interacción del cambio climático, la urbanización y la contaminación por nutrientes requiere estrategias holísticas para salvaguardar eficazmente los sistemas fluviales (Oduor et al., 2023; Vagheel et al., 2023).

Este estudio se centró en abordar las lagunas de conocimiento sobre los impactos del cambio climático en la calidad del agua y la relación entre las condiciones hidrometeorológicas y las concentraciones de nutrientes en la DHJ. La demarcación se encuentra en el límite entre el clima húmedo, zona norte e interior y el clima árido en el sur, además de incluir cuencas con gran influencia de las aguas subterráneas y otras con menor influencia, por lo que es una cuenca hidrográfica que incluye un amplio espectro de casos, abarcando múltiples casuísticas del clima mediterráneo.

La metodología de investigación comprende las siguientes fases: (1) acoplamiento de modelos hidrológicos y de calidad del agua utilizando datos climáticos, hidrológicos, hidrogeológicos y antropogénicos de la zona de estudio; (2) generación de un escenario a largo plazo (2070-2100, RCP8.5) con las anomalías futuras de temperatura y precipitaciones; (3) elaboración de nuevas simulaciones de calidad y cantidad del agua utilizando los cambios proyectados; (4) elaboración de escenarios futuros con porcentaje de reducción de la contaminación difusa y puntual; (5) estimación del estado de contaminantes en las masas de agua superficial de la DHJ en condiciones de cambio climático y en los escenarios de reducción de la contaminación en un futuro lejano; y (6) estudio de la relación entre calidad y cantidad del agua en la línea base y en condiciones de cambio climático en un futuro lejano. El esquema metodológico de este estudio se muestra en la figura 12.

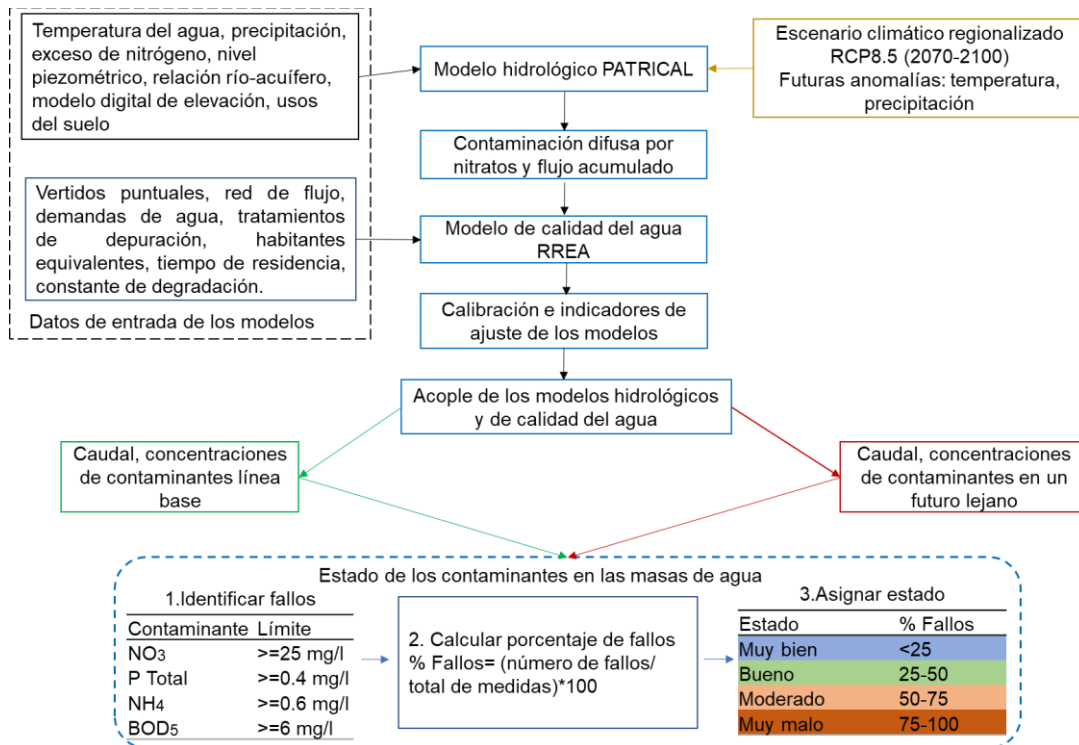


Figura 12. Esquema metodológico para evaluar el efecto del cambio climático en los contaminantes en las masas de agua superficiales de la DHJ en un futuro lejano. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).

Los modelos, PATRICAL y RREA, se acoplaron para simular el caudal y la concentración de nitratos, incorporando las interacciones río-acuífero y la evaluación de la calidad del agua. Las fuentes de datos incluyen registros meteorológicos históricos, redes hidrográficas, localización de infraestructuras, datos de suministro y demanda de agua, la serie de datos observados de contaminantes y caudales en la DHJ, información sobre los usos de suelo, excesos de nutrientes en el suelo, descarga de vertidos, tratamiento de depuración, habitantes equivalentes por vertidos, entre otras.

Los escenarios de reducción de la contaminación simulados van del 0% al 100%, tanto para fuentes difusas como puntuales. Se probaron diferentes rangos para abarcar toda la variabilidad incluso la eliminación total de la carga para saber si el mal estado de las masas de agua es debido a la carga de contaminación puntual o difusa. La reducción a cero es un escenario teórico para identificar el peso de cada una de las fuentes de contaminación en la cuenca, para conocer cada masa de agua y cada contaminante si es prioritario actuar sobre la contaminación puntual o difusa. El estudio calcula las tasas de fallo basándose en umbrales establecidos y asigna el estado de los nutrientes de acuerdo al porcentaje de fallos.

Para comprender la relación entre el caudal y la calidad del agua, se aplicó un método de umbrales para identificar los periodos de sequía, caudal normal y caudal alto. Este estudio aporta conocimientos sobre los posibles impactos del cambio climático en la calidad de las aguas superficiales, cuantificando los cambios previstos y ofreciendo estrategias de reducción de la contaminación para mitigar los retos futuros en la DHJ.

De acuerdo a los resultados obtenidos, se espera que en un futuro lejano los cambios en la concentración de nitrato sean relativamente menores comparados con los de fósforo, amonio y DBO₅. Sin embargo, la superficie afectada por nitratos aumentara 1,3 en un futuro lejano. Los ríos tributarios y las masas de agua intermitentes de la DHJ se enfrentan a los retos

medioambientales más importantes, ya que a menudo dependen de los efluentes de las EDAR como principal fuente de agua. En consecuencia, estas masas de agua carecen del proceso de dilución, lo que las hace especialmente vulnerables a la contaminación.

Se encontró que reducir el 25% de la contaminación difusa por nitratos y el 50% de las cargas puntuales de amonio, fósforo y DBO5 podría mitigar los efectos de las variaciones de temperatura y precipitaciones. Estos escenarios indican que es posible mantener las condiciones actuales de las masas de agua en un futuro lejano, en consonancia con la estrategia "de la granja a la mesa" de la Unión Europea, cuyo objetivo es reducir las pérdidas de nutrientes en al menos un 50% y el uso de fertilizantes en al menos un 20% para 2030.

Las simulaciones del cambio climático indican que se espera que las concentraciones de nitrato disminuyan durante los caudales bajos, principalmente debido a una mayor eficacia de la desnitrificación. Por el contrario, se prevé que las concentraciones de fósforo y amonio disminuyan durante los caudales altos, pero se dupliquen durante los caudales bajos debido a la disminución de la dilución. Los futuros patrones de carga de nutrientes dependerán no sólo de los cambios medioambientales, sino también de las fuentes de nutrientes y de los escenarios de uso del suelo.

A continuación, se presenta la versión de autor del siguiente artículo, con el permiso de todos los coautores:

Dorado-Guerra, D.Y., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., Corzo-Pérez, G., Ríos-Rojas, L., 2023. Effect of climate change on the water quality of Mediterranean rivers and alternatives to improve its status. *J. Environ. Manage.* 43, 15. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.119069>.

3.2 Effect of climate change on the water quality of Mediterranean rivers and alternatives to improve its status (versión de autor)

Diana Yaritza Dorado-Guerra¹, Javier Paredes-Arquiola¹, Miguel Ángel Pérez-Martín¹, Gerald Corzo-Pérez², Liliana Ríos-Rojas³

¹ Research Institute of Water and Environmental Engineering (IIAMA), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

² UNESCO-IHE Institute for Water Education, P.O. Box 3015, 2601DA Delft, the Netherlands.

³ Colombian Corporation for Agricultural Research (AGROSAVIA), Palmira Research Center, Palmira, Valle del Cauca, Colombia

E-mail: diadogue@doctor.upv.es

Highlights

In the far future, water quality status could worsen due to climate change.

One of the main problems in the future will be the lack of dilution of polluting loads.

In the long term, median NH₄ and P concentration may be doubled in months with low flows.

Reducing diffuse NO₃ pollution by at least 25% would maintain water status.

Reducing point loads of NH₄, P and BOD₅ by at least 50% would maintain water status.

Abstract

Surface water (SW) quality is particularly vulnerable to increased concentrations of nutrients, and this issue may be exacerbated by climate change. Knowledge of the effects of temperature and rainfall on SW quality is required to take the necessary measures to achieve good SW status in the future. To address this, the aims of this study were threefold: (1) to assess how a changing climate may alter the nitrate, ammonium, phosphorus and biological oxygen demand status (BOD₅) of SW; (2) assess the relationship between water quality and flow; and (3) simulate diffuse and point source pollution reduction scenarios in the Júcar River Basin District in the Mediterranean region. A regionalised long-term climate scenario was used following one Representative Concentration Pathway (RCP8.5) with the data incorporated into the coupling of hydrological and water quality models. According to these climate change scenarios, SW with poor nitrate, ammonium, phosphorus and BOD₅ status are expected to increase in the future by factors of 1.3, 1.9, 4 and 4, respectively. Furthermore, median ammonium and phosphorus concentration may be doubled in months with low flows. Additional measures are required to maintain current status in the water bodies, and it is necessary to reduce at least 25% of diffuse nitrate pollution, and 50% of point loads of ammonium, phosphorus, and BOD₅.

Keywords: water quality, climate change, river flow, nutrient status, diffuse pollution, point pollution

1. Introduction

Excessive nutrient inputs can have negative impacts on water bodies and aquatic ecosystems. These negative effects include eutrophication, biodiversity reduction, drinking water and groundwater (GW) contamination, an increase in the occurrence and intensity of

harmful algal blooms, disruption of aquatic ecosystems, and oxygen depletion, all of which have been reviewed (Hilton et al., 2006; McDonald et al., 2016; Grizzetti et al., 2019). Anthropogenic activities are major sources of nutrients in European water bodies (EEA, 2018; Poikane et al., 2019). As human populations increase and industrial and agricultural activities expand, the load of nutrients released into water bodies also rises (Carvalho et al., 2019; Vigiak et al., 2021). For instance, a study carried out in Spain revealed that 43% of the total annual nitrogen input is accumulated in soil and water bodies, and the largest proportion of losses was associated with emissions from agriculture to water bodies (Mayor et al., 2023). A study in a semiarid region found that phosphorus chemical fertilisers and livestock were the two dominant sources of phosphorus input discovered in the water bodies (Yan et al., 2023).

Despite policies implemented to reduce nitrates and other pollutants, water quality in the European Union (EU) remains a cause for serious concern (Nikolaidis et al., 2022). According to the latest report from the European Environment Agency (EEA, 2018), 60% of the surface water (SW) bodies in the EU have poor ecological status, especially in central and north-western Europe, where agricultural practices are intensive and population density is high. Nikolaidis et al. (2022) found that 59% and 57% of the monitoring points in the SW bodies in the EU have concentrations above the limit marking good status for nitrate and phosphorus, respectively. According to the latest report on the status of the water bodies of the Júcar RBD (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022a), 61% of the natural rivers achieve good physico-chemical status, while 22% of the rivers do not.

The effects of nutrient pollution on water bodies are expected to be exacerbated by climate change (Charlton et al., 2018), especially in coastal areas (Sinha et al., 2019; Temino-Boes et al., 2021). Other researchers have underlined that the transport of nutrients and their permanence in streams will be modified in response to changes in rainfall, temperature, and hydrology (Trang et al., 2017; Whitehead et al., 2019). Higher temperatures and changes in nutrient concentrations can have severe impacts on the availability of water for human consumption and agriculture. This, coupled with increasing anthropogenic loads, may lead to significant impacts on water quality in the future (Huang et al., 2022; Yuan et al., 2023). Moreover, climate change is worsening these problems by exposing rivers to greater temperature and hydrological variability, increasing pollution levels, reducing the efficiency of natural purification processes and endangering aquatic ecosystems (Mirauda et al., 2021). In the face of these challenges, traditional methods of risk management are no longer adequate. The intersection of urbanisation and climate change is making rivers increasingly vulnerable, requiring holistic strategies capable of addressing both established and emerging threats (Oduor et al., 2023; Vagheei et al., 2023).

The Mediterranean coast is one of the most sensitive areas to climate change due to the expected decrease in average rainfall and water stress caused by current demand exceeding available resources (Serrano et al., 2020; Estrela-Segrelles et al., 2021). According to a study carried out on the effects of climate change in the Júcar River Basin District (RBD) (Pérez-Martín et al., 2022), in the future there will be a tendency towards less rainfall (20% RCP 8.5) and higher temperatures (up to 4°C), resulting in lower annual water resources and soil moisture in the spring.

Nutrient transport depends on water and sediment flows, which are governed by local hydrology. According to Kamrath and Yuan (2023) and Yin et al. (2023), nutrient fluxes are strongly correlated with hydrometeorological conditions. Mishra et al. (2021) and Fabian et al. (2023) summarised the impacts of extreme events on water quality conducted around the

world, underlining the difficulties in understanding the causal mechanisms and the degradation of water quality under extreme climatic conditions, as this depends mainly on the spatio-temporal interaction of each basin. Therefore, predicting water quality changes in response to climate change is a challenge. Furthermore, the literature review conducted in this study did not find any research relating nutrient concentrations to flow in Mediterranean basins under the effects of climate change in the far future.

The focus of this work is based on the lack of knowledge of the impacts of climate change on water quality and the relationship of hydrometeorological conditions with nutrient concentrations in Mediterranean basins, such as the Júcar RBD, in the far future. The Júcar RBD is situated on the border between the humid climate of the northern interior and the arid climate of the south. It encompasses basins characterized by varying degrees of groundwater influence, resulting in a diverse range of scenarios. This RBD covers multiple instances of the Mediterranean climate. The applied methodology is extended to nine river basins with differing typologies. Furthermore, the Júcar RBD has been chosen as one of the pilot basins for implementing the Water Framework Directive in Europe (Estrela et al., 2004). Apart from monitoring stations, it is crucial to be able to predict possible future loads and changes in nutrient status and water flow through climate change. This makes it possible to analyse how pressures will affect water bodies, thereby enabling measures to be put in place to help achieve good status for water bodies. The first aim of this study is to include temperature and rainfall variations in the far future in the coupling of hydrological and water quality models for the Júcar RBD in order to assess how a changing climate may alter the nitrate, ammonium, phosphorus and biological oxygen demand status (BOD₅) of SW. The second aim is to assess how decreasing diffuse pollution (DP) and point pollution (PP) loads in conjunction with climate change will affect the status of water quality in the far future. Finally, the last objective of this study is to understand the relationship between water quality and flow in the baseline and under climate change. The contributions of this study include its comprehensive assessment of the potential impacts of climate change on surface water quality, its quantification of the projected changes, its exploration of the relationships between flow and water quality, and its proposal of pollution reduction scenarios to mitigate the adverse effects of climate change in the Júcar RBD.

2. Material and methods

2.1 Case study

Geographically, the Júcar RBD is located in the centre-east of the Iberian Peninsula (Spain), with an area of 42,735 km². The Júcar RBD is constituted by the grouping of nine river basins – 1) Cenia-Maestrazgo, 2) Mijares-Plana de Castellón, 3) Palancia y los Valles, 4) Turia, 5) Júcar, 6) Serpis, 7) Marina Alta, 8) Marina Baja, and 9) Vinalopó-Alacantí (hereafter referred to by its first name) – which drain into the Mediterranean Sea (Fig. 1a). The main climatic parameters for the period 1940 to 1980 include the following: mean annual rainfall of 534 mm, a mean annual temperature of 13.4°C, and potential evapotranspiration of 954 mm/year. Recent climate evolution for the period 1980-2020 shows a reduction in mean annual rainfall to 492 mm, an increase of 0.7°C in mean temperature, and 20 mm/year in potential evapotranspiration. These changes have led to a decrease in the annual amount of snowfall and have reduced the district's natural resources since 1980. Available data show a trend towards lower rainfall and higher temperatures. Natural inflows have decreased from 3.4 km³/year to 2.84 km³/year, a reduction of 17%, spread over the whole year (Pérez-Martín et al., 2022).

According to the latest report on the pressures, impacts and risks to water bodies of the Júcar RBD (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2023), urban wastewater and spillways (storm water discharges) affect 47% and 49%, respectively, of the total SW bodies in the district and to a lesser extent industrial plants not subject to integrated environmental authorisation. The treatment plants in Valencia, Albacete, and Ribera Alta (50,000-100,000 inhabitants) generate the largest volume of wastewater discharges (40 Hm³/year, figure 1a).

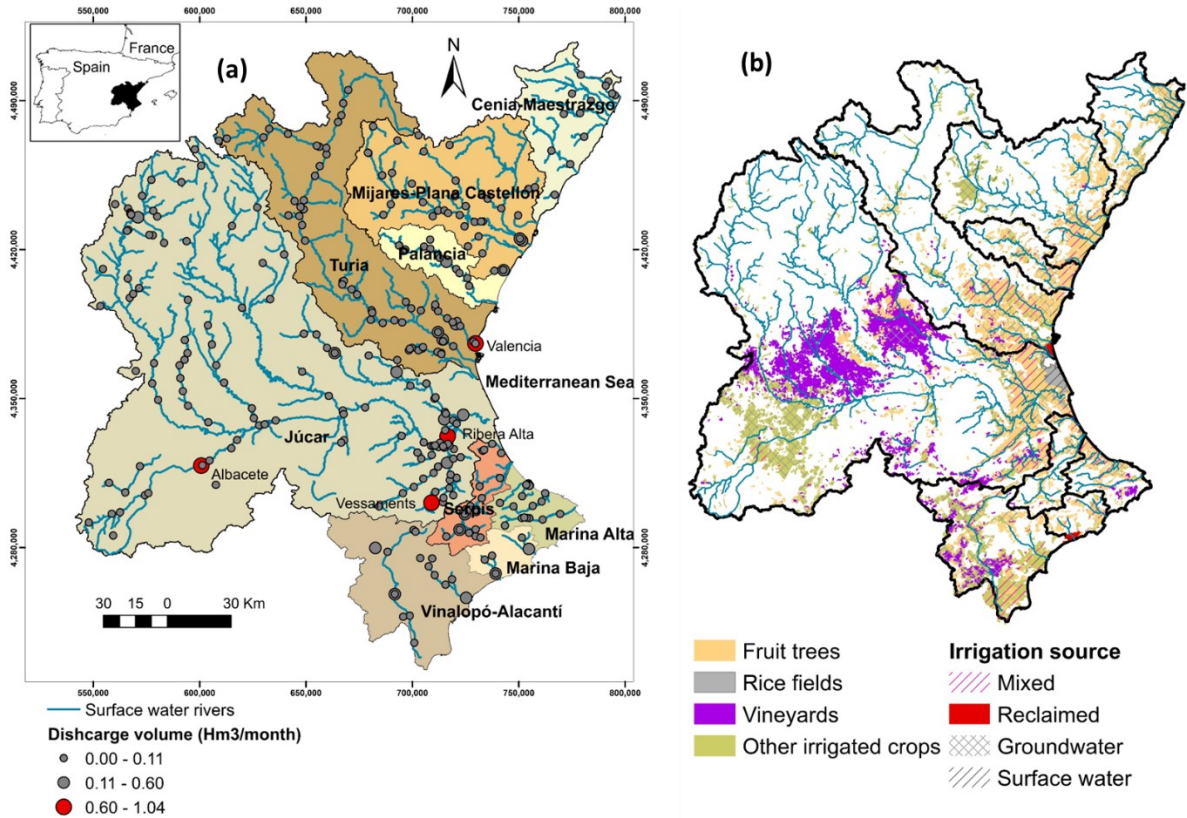


Fig. 1. (a) Location of the surface water hydrographic network of the Júcar RBD, and the volume of point discharges (b) Agricultural area and irrigation sources

The description of the current land cover (Fig. 1b) was made using the Corine Land Cover database (CLC, 2018). In the Júcar RBD, 49% of the land is occupied by forest areas and open spaces (2,362,448 ha), whereas agriculture (1,749,561 ha) represents 31% of land use. The most predominant crops are olive trees, fruit trees, and vineyards, which are located in the coastal areas, the middle and upper basins of Júcar and Vinalopó and the rainfed crops in the upper basins (Fig. 1b). As a result, 91% of SW bodies are under pressure from nitrogen loading (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2023). In a previous study it was reported that the SW bodies with the highest nitrate concentration were in irrigated agricultural areas (Dorado-Guerra et al., 2021). This is because the water to supply agricultural water demands comes from GW (40%), and SW combined with GW (mixed, 38%), and the nitrate concentration in the permeable aquifers located in the coastal zone is above the threshold (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022a). Artificial surfaces (141,029 ha) occupy 3% of the total land area of the Júcar RBD; however, in Marina Alta, Marina Baja and Vinalopó the percentage of artificial surface with respect to the total area of the basin increases to 15%, 10% and 9%, respectively.

Climate change scenarios indicate a progressive increase in air temperature in the long term (2070-2100) by up to 4°C. Mean annual rainfall will decrease over the century, reaching a

reduction of 20% RCP8.5 by the end of the century. The combination of both factors results in a 36% reduction of water resources in the long term under the RCP8.5 scenario. In addition, there will be an increase in the occurrence of droughts and in maximum hourly precipitation (Pérez-Martín et al., 2022).

2.2 Methodology

The phases to develop this research are shown in Fig. 2, which include the following: 1) coupling hydrological and water quality models using climate, hydrological, hydrogeological, and anthropogenic data from the study area; 2) generating a long-term scenario (2070-2100) following 8.5RCP that includes future temperature and rainfall anomalies in the models; 3) producing new water quality and quantity modelling using the projected changes; 4) plotting future scenarios with percentage of reduction of DP and PP; 5) estimating nutrient and BDO₅ status in SW under climate change and scenarios of reduction of pollution in the far future; and 6) establishing the relationship between water quality and quantity in the baseline and under climate change in the far future.

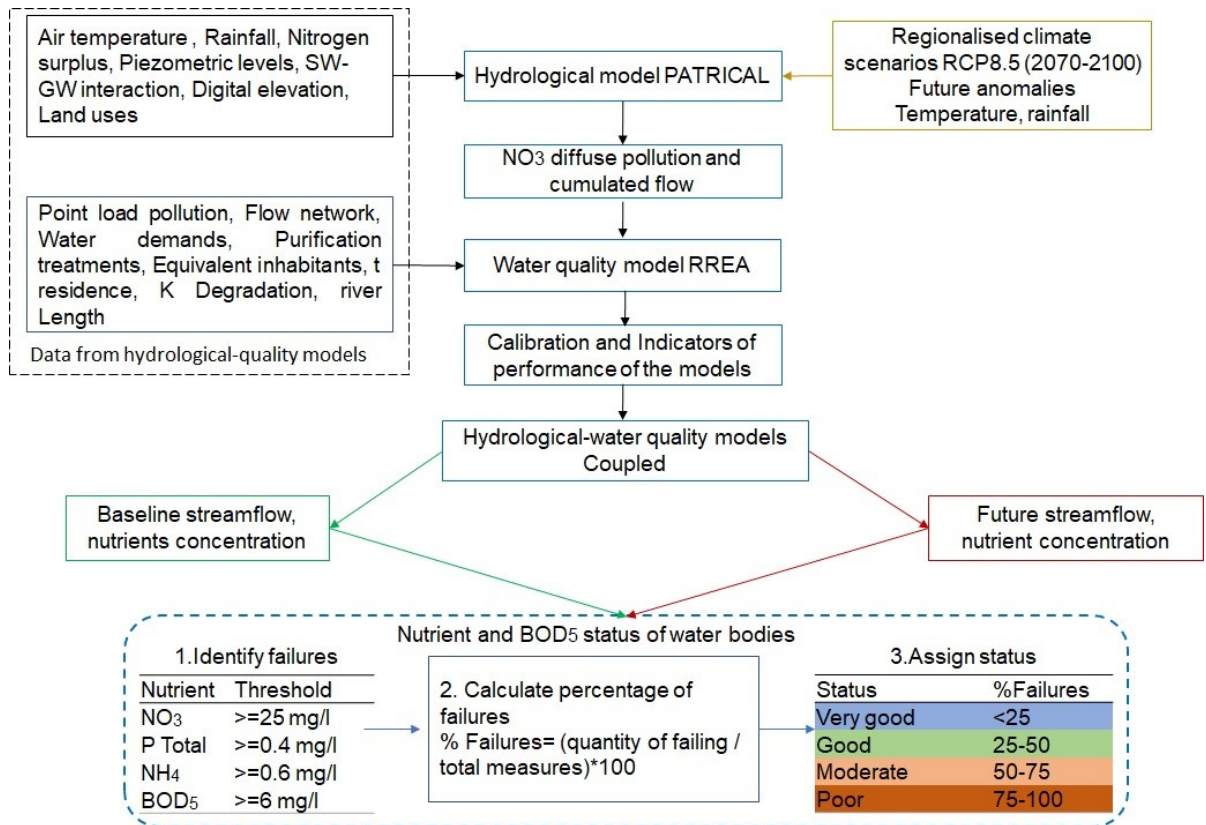


Fig. 2. Methodological framework for water quality assessment under climate change scenario

2.2.1 Coupling Hydrological and water quality models

The coupling of the two models is conducted to integrate aspects of catchment hydrological behaviour, river-aquifer interaction and water quality assessment. A previous study used the coupling of models to simulate flow and nitrate concentration and found good model performance (Dorado-Guerra et al., 2021).

PATRICAL (Pérez-Martín et al., 2014, 2016) is a conceptual model used for distributed hydrological simulation and calculating water quality in SW and GW bodies. The water quality

component of PATRICAL simulates the transport of nitrates from DP through the hydrological cycle throughout the catchment. Input variables of the model are the irrigation returns that recharge the aquifers, GW extractions, lateral transfers between aquifers, water movement through the river network, the evolution of the average piezometry of the aquifers, and SW-GW interactions. For further details on the formulation of the model and the parameters used, refer to Pérez-Martín et al. (2014).

The RREA model estimates the concentration in SW bodies of pollutants that can be modelled with first order kinetics. The model is based on four hypotheses: 1) that degradation of the pollutant happens according to first-order kinetics; 2) that the load of each mass can be calculated according to the discharges received by each mass; 3) that the mass flow is the flow generated in the sub-basin, taking into account the flow rate extracted in each body of water; and 4) mass and flow is accumulated by flow order. A more extensive description of RREA is found in Paredes-Arquiola (2021).

PATRICAL replicates the river-aquifer relationship and a portion of the altered hydrological cycle, as it does not incorporate reservoir management or the corresponding changes to the flow regime. The two models are complementary, with RREA enabling the integration of reservoir management and regulation, agricultural and urban demands, as well as alterations in the effects of the flow regime. The cumulative monthly time series of river flows, and total loads of nitrate from diffuse agricultural pollution to surface waters, as obtained in PATRICAL, constitute the principal inputs for RREA; therefore, the simulation period is the same for both models. A set of algorithms was implemented in the Python software (Van Rossum, 1999) to facilitate the processes of load and input deaccumulation and to transform the outputs of PATRICAL into the same format employed by RREA. The output of the RREA are the monthly time series of streamflow, nutrients and BOD₅ concentration in the water bodies under conditions altered by human activities. The overall schematic illustrating the coupling of the two models is presented in Fig. 3.

2.2.2 Dataset

Rainfall and air temperature data series in the historical studied period (1980-2018) have been obtained from AEMET (the State Meteorological Agency in Spain) (Peral García et al., 2021). SW and GW hydrographic network, the location of the physical infrastructure, the water supply and demands used in the models come from the Water Information System for the Júcar RBD (SIA Júcar in Spanish: aps.chj.es/siajucar/, accessed on April 2020).

Nitrate concentration was modelled including both PP and DP, while ammonium, phosphorus, and BOD₅ concentrations were modelled with point source pollution. According to a previous study in the area (Suárez-Almiñana et al., 2021), the RREA model provides a good fit for ammonium, phosphorus and BOD₅ concentrations in surface waters when only the point source load is considered. Information on point source discharges to SW bodies (volume, purification treatments, equivalent inhabitants) was provided by SIA Júcar and the National Dumping Census (miteco.gob.es/es/agua/temas/concesiones-y-autorizaciones/vertidos-de-aguas-residuales/censo-vertidos/, accessed on May 2021). On the other hand, the surplus of nitrogen in the soil comes from the municipal balance and the evolution of overall nitrogen levels in Spain (MAPA, 2018; Pérez-Martín et al., 2016).

The nitrate, ammonium, phosphorus, and BOD₅ concentrations, streamflow in SW and piezometric levels were measured by the Júcar RBD authority and the data were available from

the SIA Júcar (aps.chj.es/siajucar/, accessed on April 2020). The Júcar RBD water quality sampling network consists of 514 gauging stations distributed throughout its hydrographic network. Sampling is carried out on a monthly basis, and data has been available from 1990 to the present.

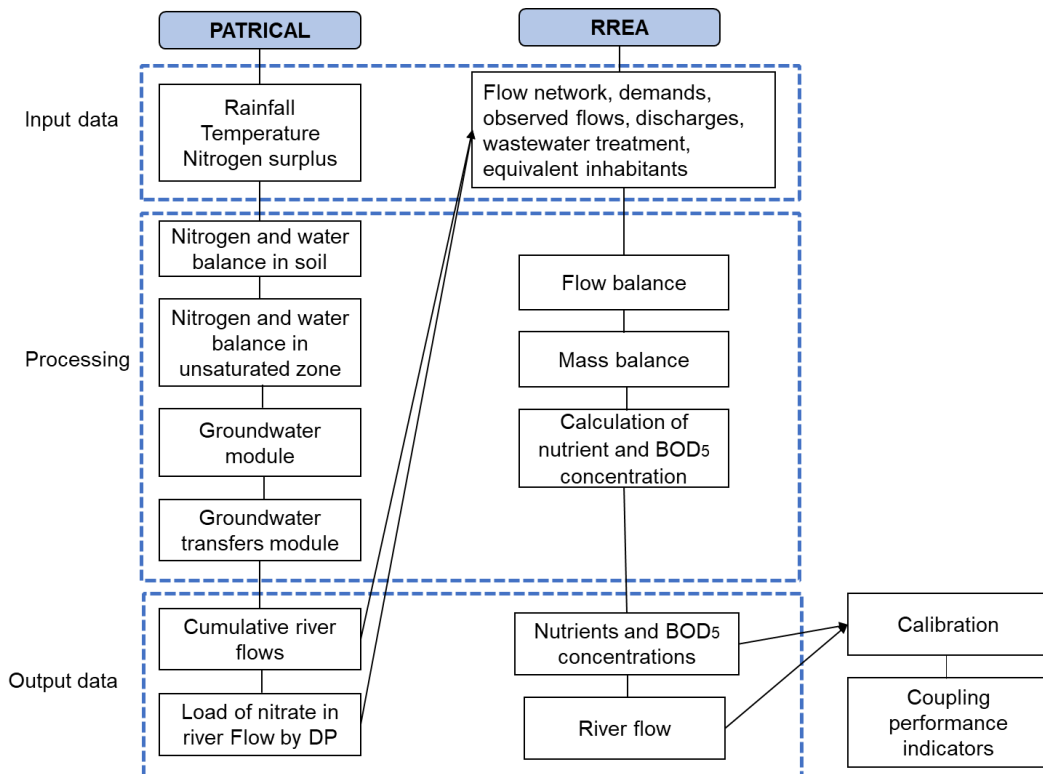


Fig. 3. Process of coupling the two models

2.2.3 Performance of the coupling of the models

In order to evaluate the performance of the coupling of hydrological and quality models to predict nutrients and BOD₅ concentration in the Júcar RBD, a confusion matrix was used (Wilks, 2007). This method compares the simulated concentration with the corresponding observed values in the baseline, considering the threshold allowed in the Spanish regulation for each of the parameters.

Four indicators were measured: 1) the accuracy (ACC), which evaluates the model's performance in properly reproducing an event; 2) the bias, which is the ratio of the simulated mean and observed mean, with a best value of 1, and a bias value less than 1 showing the model underestimates the concentration of nutrients and values greater than 1 meaning overestimation; 3) the success ratio (SR), which gives information on the rate of water bodies with a concentration below the allowed threshold correctly identified in the simulation; and 4) the specificity (SP), which is the rate of water bodies with a concentration above the allowed threshold correctly identified in the simulation. ACC, SR and SP range from 0 to 1, and 1 is the best value. The process of producing the confusion matrix and the four indicators was described in more detail in Dorado-Guerra et al. (2021).

2.2.4 Scenario of climate change

This study includes only the spatial variability of monthly rainfall and temperature as obtained by the Spanish State Meteorological Agency (AEMET, in Spanish) in the third delivery of regional projections (Amblar-Francés et al., 2017). According to Amblar-Francés et al. (2018),

the AEMET strategy for generating climate change projections consists of applying two statistical regionalization methods (analogy and regression) to the general circulation models used in the Fifth Assessment Report (AR5) and to the regionalised dynamic projections of the EURO-CORDEX project. The scenario considered was RCP8.5 (Representative Concentration Pathways) in the long term (2070-2100), which corresponded to a radiative forcing of 8.5W/m^2 at the end of the 21st century and associated CO_2 levels exceeding 1000 ppm at the end of the century. The RCP8.5 scenario assumes that greenhouse gas emissions will continue to increase throughout this century, with peak emissions at the end of this century or early in the next. Rainfall and temperature variations for the selected scenario were downloaded from the AdapteCCa platform (escenarios.adaptecca.es, accessed in February 2021).

The bias correction was generated using the Delta Change approach (Räisänen and Rätty, 2013), which meant that the model anomaly was added to the actual historical monthly data. The model anomaly is defined as the difference between the monthly data of the simulated scenario and the monthly data of the model control period. The observed data were historical data from the study area (1980-2018), used to develop the periods of future simulations according to the scenario. The Delta Change approach was applied to the observed baseline of study area to obtain a corrected future series, which allowed reducing uncertainty. This technique has been applied in other studies (Pardo-Igúzquiza et al., 2019; Rivadeneira Vera et al., 2020).

2.2.5 Scenarios of reduction of diffuse pollution and point pollution in the long-term (2070-2100)

Measures to reduce the concentration of pollutants in water include improving water treatment in water treatment plants and reducing the application of nutrients or improving fertilisation methods in agriculture. In order to understand the possible effect of these measures, four scenarios with percent reductions (25%,50%,75%,100%) in DP and PP were simulated for each nutrient studied. These scenarios have been considered in order to cover all the variability of the load received and to be able to determine whether the pollution is due to point or diffuse load. The reduction to zero of the point or diffuse loads is a theoretical scenario to identify the weight of each source of pollution in the river basin and to know, for each water body and each pollutant, whether the priority is to act on point or diffuse pollution. The simulation results of these models are used by river basin authorities to prioritise the actions needed to prevent the effects of climate change on surface water bodies.

2.2.6 Calculation of failure rate and nutrient status

The biological, chemical and hydromorphological status is used to determine whether an aquatic ecosystem is at risk. The maximum thresholds for each of the modelled pollutants and the reference limits for the classification of the ecological status of SW bodies (Fig. 2) are in accordance with Royal Decree 817/2015, which transposes into Spanish law the provisions of Directive 2000/60/EC of the European Parliament, establishing a framework for community action in the field of water policy.

When the concentration of the pollutant is above the limit, the analysed water body is considered to be "failing". The percentage of failures is then calculated as a percentage of the total number of measurements in each water body. The nutrient status of the water body is assigned according to the percentage obtained of failures, and this process is shown in Fig. 2.

2.2.7 Relationship between streamflow and water quality

To understand the relationship between streamflow and water quality, the threshold method was used. This approach identifies droughts and total runoff as periods during which flow values fall below or above predefined threshold levels. This method describes drought and runoff in terms of duration and deficit or excess volume (Tallaksen et al., 2004).

In order to assess the behaviour of the physicochemical parameters in low flow, standard, and high flow, the threshold levels selected in this study corresponded to the 20th percentile (P20) of the monthly streamflow in low flow, and to the 80th percentile (P80) in high flow. The standard periods were between the two thresholds (P20-P80), and P20 and P80 values were calculated for each basin at baseline and under climate change. This method has been applied in other studies (Van Loon, 2015; Peña-Guerrero et al., 2020).

3. Results

3.1 Performance of the coupling of models

The water bodies in good (below the threshold) and poor (above the threshold) condition for observed and simulated pollutants for the period 1990-2018 are compared in Fig. 4. The predicted pollutant condition of surface waters aligns well with the reported values, except for the early years of the time series, wherein the simulated data do not effectively represent water bodies in poor condition. The periods with limited reports can be attributed to droughts (1991-1996, 1997-2001, 2004-2007, 2013-2014; Confederación Hidrográfica del Júcar, 2018), particularly notable in 2005 due to significantly low rainfall. During these intervals, many intermittent streams may not have contained water at the time of sampling. The observed time series of ammonium and BOD₅ indicates a decline in the number of water bodies in poor condition over time.

The seasonal variation of surface water bodies in poor and good condition for nitrate, ammonium, phosphorus and BOD₅ in the downstream area of the Júcar River for the period 2007-2018 is shown in Fig. 5. Overall, the simulated dataset captures the seasonal variation observed in the dataset for all four pollutants. In both the observed and simulated datasets, the count of water bodies with a good nitrate condition is greater during summer when contrasted with winter and spring. During autumn, the data displays significant variability. Conversely, the seasonal pattern for water bodies with poor nitrate condition differs from that of those with good condition, with the highest count occurring in winter and the lowest in summer.

The concentration of ammonium, phosphorus and BOD₅ in the surface water bodies downstream of the Júcar River Basin is below the threshold for poor condition for each of these pollutants, resulting in the absence of water bodies in poor condition (Fig. 5). For ammonium in the observed and simulated datasets, the mean number of water bodies in good condition is higher in spring compared to autumn, while in winter and summer the means are similar. The mean values of water bodies with good phosphorus condition are slightly similar between seasons, but the variability of the data is high in spring and winter. In the case of BOD₅, the mean count of water masses in good condition is higher in winter than in summer. In the summer period there is a remarkable degree of variability in the data. The high variability and seasonal variation in the number of water bodies with good ammonium, phosphorus and BOD₅ condition is also influenced by the different number of samples taken from one season to another.

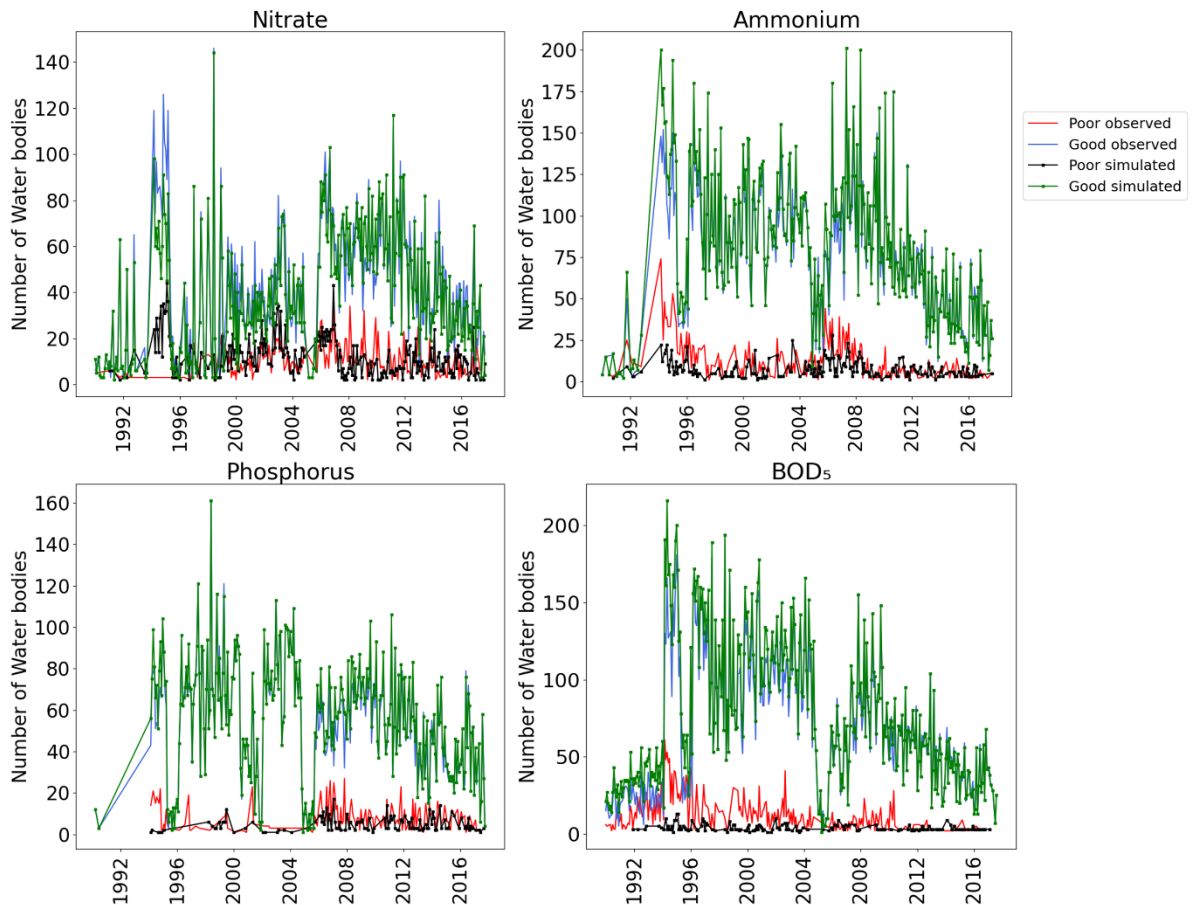


Fig. 4. Water bodies in good or poor condition for nitrate, ammonium, phosphorus and BOD₅ in the observed and simulated dataset for the period 1990-2018.

The indices calculated using the confusion matrix are shown in Fig. 6. The accuracy of the models for classifying nitrate status are 0.81 in the Júcar RBD, ranging from 0.64 to 0.99 in the catchments. Cenia and Marina Alta were the basin with least accuracy, while Mijares, Palancia, Turia and Marina Baja were close to optimal. The BIAS indicator reported that the nitrate status in the Mijares, Palancia, Turia, Júcar, Marina Alta and Marina Baja areas was unbiased or slightly biased. Serpis and Vinalopó obtained values above the optimum, indicating that the models overestimated the nitrate concentration, while in Cenia the nitrate concentration was underestimated. The SR indicator shows the rate of SW bodies were correctly simulated with the concentration below the allowable threshold (True Positive, TP). SR ranged from 0.58 to 0.99, while the highest SR were obtained in Cenia, Mijares, Palancia, Turia, Júcar, Marina Alta and Marina Baja. On the other hand, the lowest value was obtained in Vinalopó, which was because some water bodies in poor status in the observed data set were simulated as being in good status, and there was a low TP rate. However, the SP indicator showed the rate of SW bodies was correctly simulated with the concentration above the allowable threshold (True Negative, TN). Cenia, Marina Baja and Vinalopó recorded the highest SP values; therefore, in these basins the water bodies above the threshold were correctly classified. The SP indicator for Vinalopó was considerably improved compared to the previous study (Dorado-Guerra et al., 2021). In Mijares and Palancia the SP values were very low; however, the other indicators were not affected because the number of bodies with nitrate concentrations above the threshold was very low with respect to the total number of bodies in the basin.

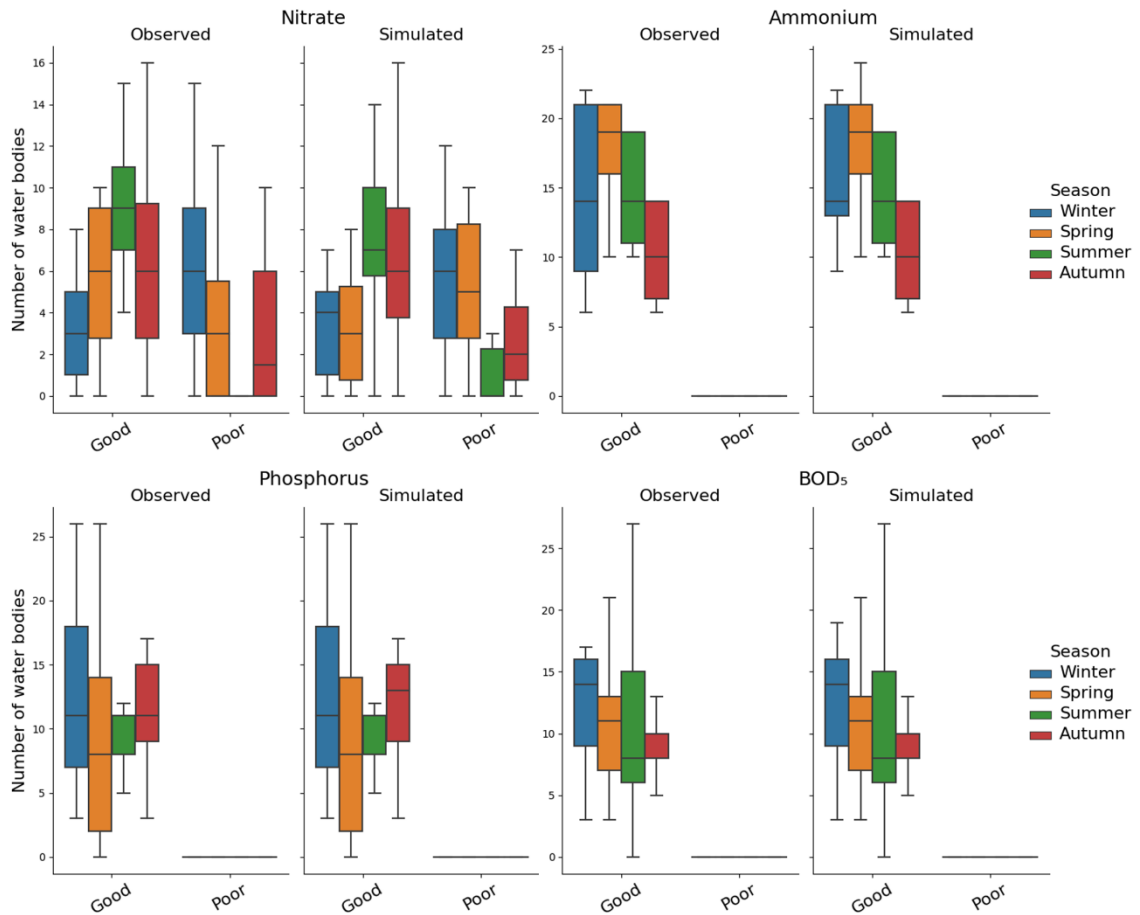


Fig. 5. Seasonal variation of surface water bodies in poor and good condition for nitrate, ammonium, phosphorus and BOD₅ in the downstream area of the Júcar River for the period 2007-2018.

The accuracy of the models for classifying ammonium status was 0.88 in the Júcar RBD, with the catchments ranging from 0.75 to 1.0. Cenia, Mijares, Palancia, Turia, Júcar, Marina Alta, and Marina Baja were close to optimal. The BIAS indicator reported that the ammonium status in all basins was close to optimal. SR ranged from 0.73 to 1.0; therefore, SW bodies with ammonium concentration below the threshold were properly classified in the simulation. Additionally, the SP indicator showed a high rate of TN in Mijares and Vinalopó and hence in these basins the water bodies above the threshold were correctly classified. In Marina Baja the SP values were very low; however, the rest of the indicators were not affected, because there were fewer water bodies with poor status than water bodies with good status. In Cenia, Palancia and Marina Alta the SP value was zero because there were no SW bodies with ammonium concentration above the threshold.

For phosphorus, the accuracy of the models for classifying the status in the Júcar RBD was 0.92. The results of the phosphorus classification confusion matrix were similar to those of ammonium. The BIAS indicator reported that the ammonium status in all basins was close to optimal, with the exception of Vinalopó. In this basin, the phosphorus concentration was slightly underestimated. SR ranged from 0.71 to 1.00, similar to ammonium. The SP indicator showed a high rate of TN in Mijares, Turia, and Vinalopó. In contrast to the ammonium results, the SP in Marina Baja was high. For the same reason as with the ammonium findings, the SP value was zero in Cenia, Palancia and Marina Alta.

For BOD₅, the accuracy of the models for classifying the status in the Júcar RBD was 0.83. The results of the BIAS indicator were similar to those of phosphorus, with all the basins close to the optimum value – with the exception of Vinalopó, for the same reason as mentioned above. SR ranged from 0.91 to 1.00; therefore, SW bodies with BOD₅ concentrations below the threshold were properly classified in the simulation. The SP indicator showed a high rate of TN in Serpis and Vinalopó. For the same reason as with ammonium and phosphorus, the SP value was zero in Cenia, Palancia and Marina Alta. In Marina Baja, Turia and Mijares the SP values were very low; however, the rest of the indicators were not affected, with conditions similar to those found for nitrates and ammonium. In general, the models reliably represented the status of nutrients and organic elements. The concentration of ammonium, phosphorus, and BOD₅ in the Cenia, Palancia, and Marian Alta RBs is shown as below the threshold in the observed and simulated data set.

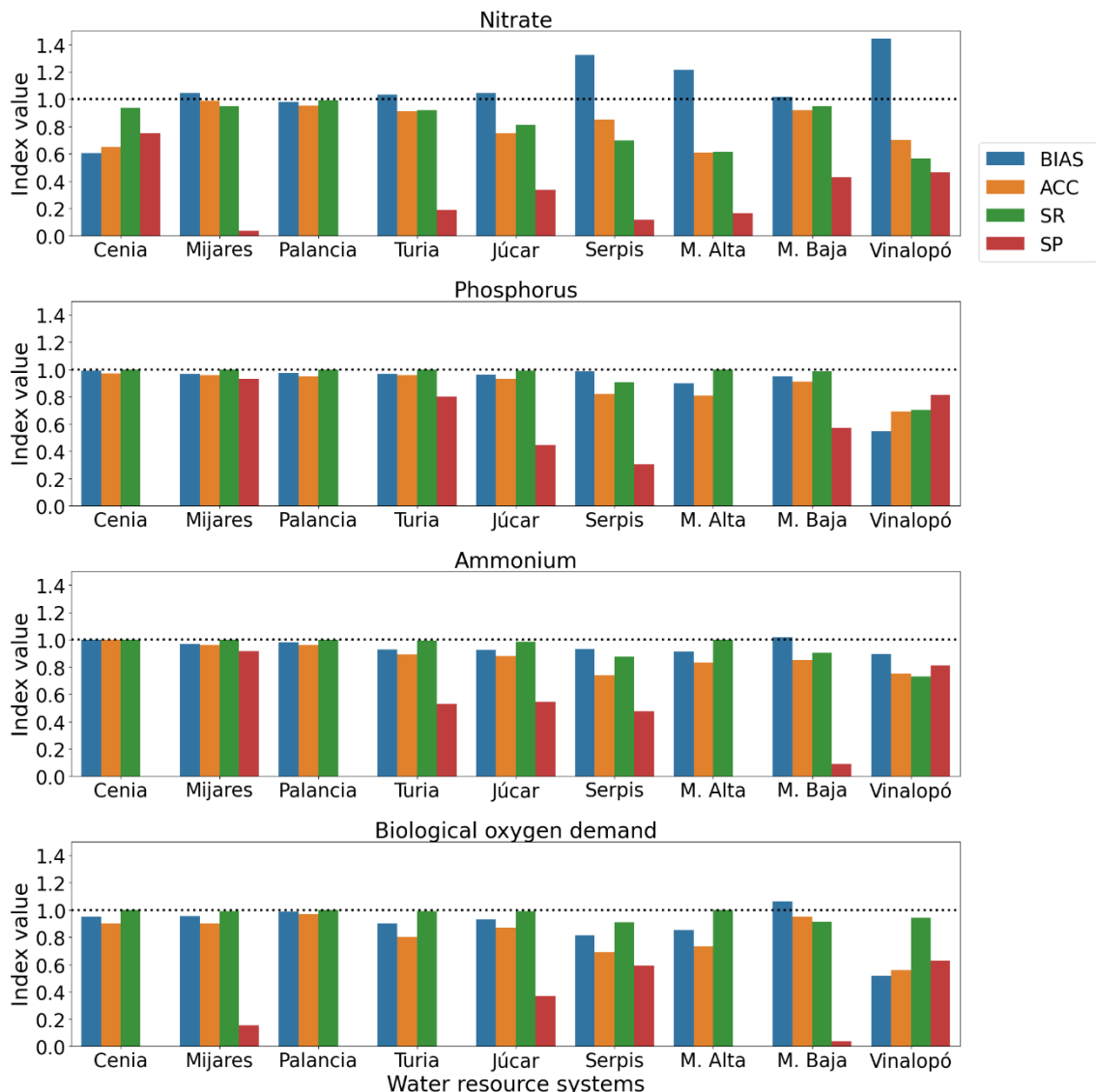


Fig. 6. Performance measures of the coupling of the models (ACC: Accuracy; SR: Success Ratio; SP: Specificity)

3.2 Effect of climate change on nutrients and BOD₅ status

Fig. 7 shows the baseline and far future changes according to the RCP8.5 scenario for each nutrient and BOD₅. For the nitrate in the baseline, 82% of the water bodies were in good status, while 12% had a moderate risk to be in poor status, and 6% were in poor status. In the far future, climate change was expected to increase the water bodies in poor status to 8%, which meant that more than 75% of the time the nitrate concentration in these water bodies would be above the threshold. Moreover, 12% and 5% of water bodies with good and moderate status at baseline, respectively, would be in poor status due to climate change. There were more sub-basins with a nitrate concentration leading to poor status than with the other nutrients and BOD₅. The main nitrate pollution issues were located in the coastal area of the district, and the middle zone of the Júcar and Vinalopó rivers. This pollution area was maintained in the baseline and with climate change. The source of pollution problems were shown to be agricultural areas with irrigation (Fig. 7, 1b), which is in agreement with previous studies in the region (Dorado-Guerra et al., 2021).

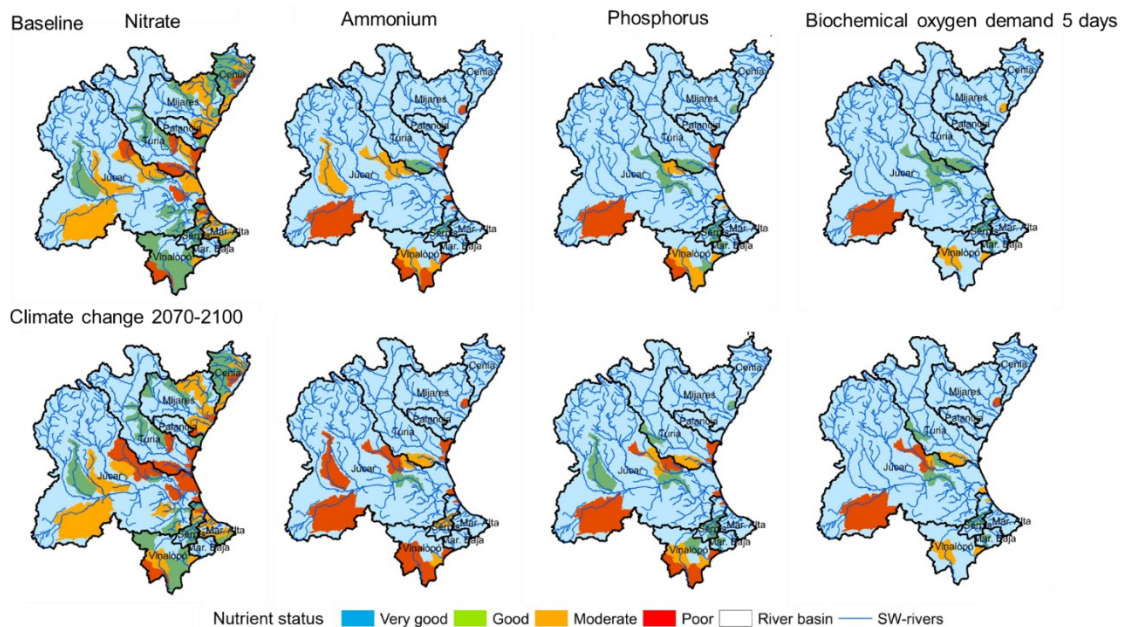


Fig. 7. Baseline and far future changes in status under the RCP8.5 pathway for each nutrient and BOD₅ status of SW bodies in the Júcar RBD.

Climate change will affect ammonium status in the far future by increasing poor water bodies by roughly double compared to the baseline. Moreover, 50% of water bodies with moderate status at baseline will be in poor status under climate change. The main ammonium pollution issues were located near wastewater treatment plants (WWTP) in urban areas with the highest point loads (Fig. 7, 1a), and affected areas at baseline and with climate change were the same.

Phosphorus status will be more affected by climate change, as water bodies in poor status increase fourfold compared to the baseline. In addition, 55% and 30% of water bodies with moderate and good status at baseline will be in poor status under climate change. As with ammonium, phosphorus pollution zones were located near WWTPs with the highest point loads (Fig. 7, 1a).

For BOD₅, at the baseline, 98.8% of water bodies were in good status, while 0.9% were at moderate risk of poor status and 0.3% were in poor status. Although the percentage of water bodies in poor status was very low, climate change increases this percentage fourfold. The affected areas with BOD₅ concentrations above the threshold coincided with the areas affected by ammonium and phosphorus.

The water bodies with the greatest environmental problems were tributaries or intermittent rivers. In general, the main watercourses, which had high flows, did not present an environmental risk for the pollutants assessed. There were specific areas in the district that require special attention because they had problems with all the nutrients and BOD₅: the Vinalopó RB, with the exception of the upstream, the midstream and downstream of Júcar, and the downstream of Turia and Mijares (Fig. 7).

3.3 Scenarios of reduction of diffuse pollution and point loads in the long-term (2070-2100)

Once the far future rainfall and temperature variations under RCP8.5 pathway were included in the models, different scenarios with reductions of DP and PP were built (Fig. 8). DP scenarios were only applied to nitrate and PP scenarios for all nutrients and BOD₅.

For nitrate, the scenarios of reduction of diffuse loads DP75, DP50, DP25 and DP0, represented a decrease in the water bodies in poor status around 33%, 70%, 96%, and 100%, respectively (Fig. 8). Reducing the DP load by 25% (DP75) would result in a number of water bodies in poor status in the far future similar to the baseline. The DP25 scenario notably improved the number of water bodies in good status from 80% to 97%. On the other hand, even if the reduction of DP were 100% (DP0), 1% of water bodies were expected to have a moderate risk of poor status. This was because in some streams in the district there was a high-to-medium nitrate transfer from the aquifers (Dorado-Guerra et al., 2021), and this interaction was represented in the models. In addition, the point load also played a role. The scenarios of reduction of point loads PP75, PP50, PP25 and PP0 represented a decrease in the water bodies in poor nitrate status around 4%, 7%, 19%, and 19%, respectively (Fig. 8). Reducing the point loads of nitrate by between 75% and 50% did not represent significant change in the nitrate status due to the main source of nitrate pollution being diffuse load. Therefore, to obtain 19% fewer water bodies in poor nitrate status, it would be necessary to reduce 75% of the point loads.

The ammonium status was affected in the scenarios of reduction of point load with a decrease of 13%, 40%, 87%, and 100% of water bodies in poor status, corresponding to PP75, PP50, PP25 and PP0, respectively (Fig. 8). Reducing the point load by 50% (PP50) would result in a similar number of water bodies in poor status in the baseline and in the far future. The SP25 scenario improved the number of water bodies in good ammonium status from 94% to 96%.

The number of water bodies in poor phosphorus status decreased 33%, 75%, 92%, and 100%, corresponding to the scenarios PP75, PP50, PP25 and PP0, respectively (Fig. 8). As for phosphorus, a similar situation as in the baseline was achieved by reducing the PP by half. BOD₅ status was affected in the scenarios of reduction of point load with a decrease of 50%, 75%, 75%, and 100% of water bodies in poor status, corresponding to PP75, PP50, PP25 and PP0, respectively (Fig. 8).

The status of ammonium, phosphorus and BOD₅ in SW would be in a similar situation to the baseline in the distant future, if the point loads of the WWTP were reduced to 50%. In the far

future, decreasing the point loads of ammonium, phosphorus and BOD₅ to 25% would significantly improve the number of water bodies in good status. In contrast to the other nutrients and BOD₅, the nitrate status would not improve substantially with the reduction of point source pollution. Measures to reduce nitrate concentrations should be targeted at reducing DP. According to the results, in order to achieve a nitrate status in the far future similar to the baseline, it would be necessary to reduce the DP load by 25% (DP75).

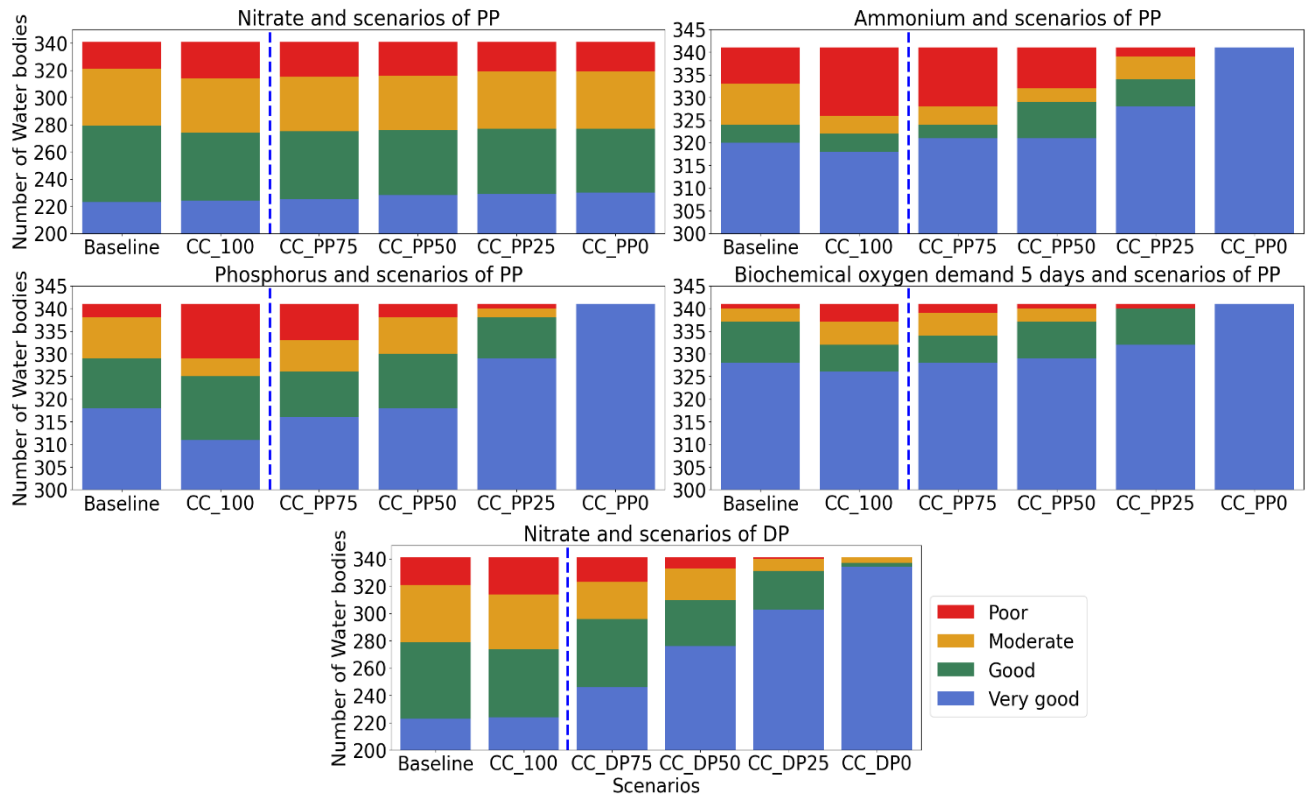


Fig. 8. Effects of different scenarios of reductions of diffuse and point pollution in the far future (2070-2100) according to the RCP8.5 pathway on the nutrients and BOD₅ status of SW bodies in the Júcar RBD. The scenarios of point pollution (PP) are 100%, 75%, 50%, 25% and 0% of loads corresponding to the abbreviations CC_100, CC_PP75, CC_PP50, CC_PP25, CC_PP0. The scenarios of diffuse pollution (DP) are 100%, 75%, 50%, 25% and 0% of loads corresponding to the abbreviations CC_100, CC_DP75, CC_DP50, CC_DP25, CC_DP0. To the right of the dashed lines are the alternatives for reducing point and diffuse loads.

3.4 Effect of streamflow on the nutrient and BOD₅ concentration

Nutrients and BOD₅ concentrations were grouped by low, standard and high flow (P20, P20-80, P80) using the threshold level method (Fig. 9). This assessment was only applied to the downstream tributaries of the Júcar, Turia and Mijares river basins, and the main course of the Vinalopó river, because these were the most affected areas with water bodies in poor status.

For nitrate in the baseline (Fig. 9), the median nitrate concentration of the low flow was close to the threshold in the tributaries of the Júcar, Mijares and Vinalopó rivers, while in the Turia river the median exceeded the threshold and very high concentrations were reached. With standard flow, the median concentration exceeded the threshold in all tributaries and in the river Vinalopó. When the flow was high, the concentration of nitrates decreased and high values were only found in Vinalopó. In general, in the baseline nitrate concentrations were higher during dry periods than in high flow periods. Under the far-future climate change scenario,

nitrate concentrations at low flow could decrease, while standard conditions meant concentrations could further increase above the threshold. In addition, when high flow events occurred, values above the threshold might be reached.

Phosphorus and ammonium followed a similar pattern both in terms of the baseline and climate change (Fig. 9). The median concentration of these nutrients remained below the threshold in the baseline, while under climatic change the concentration increased strongly in the Vinalopó river with low and standard flows. At low flow the median ammonium and phosphorus concentration could be twice as high as when the flow rate was standard.

The concentrations of BOD₅ were not affected by changes in flow, the mean concentration in the lower catchments remained below the threshold under both baseline and climate change conditions. This was because the percentage of water bodies affected by BOD₅ failures was very low.

4. Discussion

As shown in previous sections, changes in concentrations of the far future nutrients and BOD₅ in the Júcar RBD would be expected due to changes in rainfall, and temperature. The change in projected nitrate concentration was relatively minor compared to the changes in phosphorus, ammonium, and BOD₅. However, nitrates remain one of the main pollution problems in the Júcar RBD, as the surface area affected remains the same and is expected to increase by a factor of 1.3 in the far future. These results were consistent with the findings of nitrate concentration and climate change studies in other basins (Whitehead et al., 2009; Martínková et al., 2011; Jin et al., 2012; Čerkasova et al., 2018). However, they contrasted with results from Mediterranean basins in Portugal and Spain, where a decrease in nitrate loading as a result of climate change was predicted by the end of the century under RCP8.5 (Serpa et al., 2017; Buonocore et al., 2021). The contrasting changes in nutrient loads were not unexpected, as nutrient sources can vary considerably between basins. Climate change simulations showed that, although phosphorus and BOD₅ are of little concern at the moment, the poor SW quality of these elements will increase fourfold in the far future. Similar results were obtained by (Zhang et al., 2020), who reported an increase in the phosphorus loading due to climate change.

Overall, the water bodies with the greatest environmental problems are tributaries or intermittent rivers in the Júcar RBD. This may be because for most of the simulated period the flow through the water body was equal to the WWTP effluent. Therefore, the dilution process did not take place and pollutant removal only occurred through self-purification. Dilution is one of the most important physical phenomena for reducing pollutant concentrations in aquatic ecosystems (Li et al., 2022; Pang et al., 2023; Wang et al., 2023). Temporary aquatic ecosystems are therefore particularly vulnerable to such cases.

According to the results, if 25% of diffuse nitrate pollution, and 50% of point loads of ammonium, phosphorus, and BOD₅, are reduced, the current status of water bodies would be maintained in the far future, avoiding the effects of variations in temperature and rainfall (Fig. 8). This is in line with the EU's "farm to fork" strategy (European Commission, 2020), which aims to ensure sustainable food production by reducing nutrient losses by at least 50%, and therefore reducing fertiliser use by at least 20% by 2030. (Barreiro-Hurle et al., 2021) simulated the effect of the "farm to fork" strategy and found a reduction in the gross nitrogen balance of 42% in the European Union. In response to the "farm to fork" strategy, the Spanish Government has established a guide for action in the field of water policy. The actions to minimise the effects of

nitrate on water resources include establishing zones vulnerable to nitrate pollution, increasing water quality sampling stations, and coordinating technical and agricultural activities (MPR, Ministerio de la presidencia, 2022). Irrigation modernisation, including fertigation, is in perfect alignment with the European strategy. It has the potential to decrease nitrogen application in agriculture by 25% to 45% and reduce excess nitrogen production by 70% to 83% (Pérez-Martín and Benedito-Castillo, 2023).

However, maintaining the current conditions of nutrient status in rivers is not sufficient to achieve the objectives proposed in other regulations that seek to protect the environment. Nitrate pollution in the Júcar RBD is mainly due to DP, but there are other important elements, such as the interaction between the river and the aquifer, which must be taken into account in the action plans in this territory. Therefore, water quality measures should continue to focus on reducing nutrient loading. In addition, the value of water resources in good status is often underestimated, due to the omission of other types of benefits. (Gourevitch et al., 2021) reported that the total benefits of improved water quality might exceed the costs of reducing phosphorus loading.

In the baseline, nitrate concentrations are high with lower flows, which is probably because there is an important runoff from agriculture, and there are also some significant sewage discharges. Conversely, with climate change nitrate concentration at lower flows tending to decrease (Fig. 9), this may be because the flow velocity is reduced and temperatures are higher; therefore, large amounts of nitrate may be lost through the denitrification process. This result agrees with other studies that reported that under low flows the nitrate concentration can decrease because the efficiency of denitrification increases (Mosley, 2015; Mishra et al., 2021; Zhou et al., 2022). Simulation suggests that by the end of the century denitrification has a greater effect than lack of dilution on nitrate concentrations. This is in accordance with (Whitehead et al., 2009; Qiu et al., 2023), who reported changes in long-term nitrogen dynamics as a result of climate change.

In contrast to nitrates, with climate change phosphorus and ammonium concentrations are expected in the far future to decrease during high flows and to increase twofold during low flows. This is due to a decrease in dilution of discharges and agricultural runoff. Similar patterns of change over the year in phosphorus concentration were found by Whitehead et al. (2009), El-Khoury et al. (2015) and Charlton et al. (2018). Unlike the other river sections, the river Vinalopó has several points of discharge along its course, therefore, and with reduced flow the dilution potential becomes less, which could greatly increase solute concentrations in the far future.

Future patterns of nutrient loads will be determined not only by environmental change, but also by nutrient sources. According to (Mehdi et al., 2015), climate change simulations combined with crop land use change scenarios showed non-linear dynamics in which the direction and scale of impacts were not predictable from the single changes alone. (Tong et al., 2012) found that climate change combined with land use changes increased nitrogen concentration compared to climate change alone. For future studies in the Júcar RBD, it is recommended to include land use scenarios and to build these scenarios with stakeholders in order to understand the reality of cropping systems and their management in the basin.

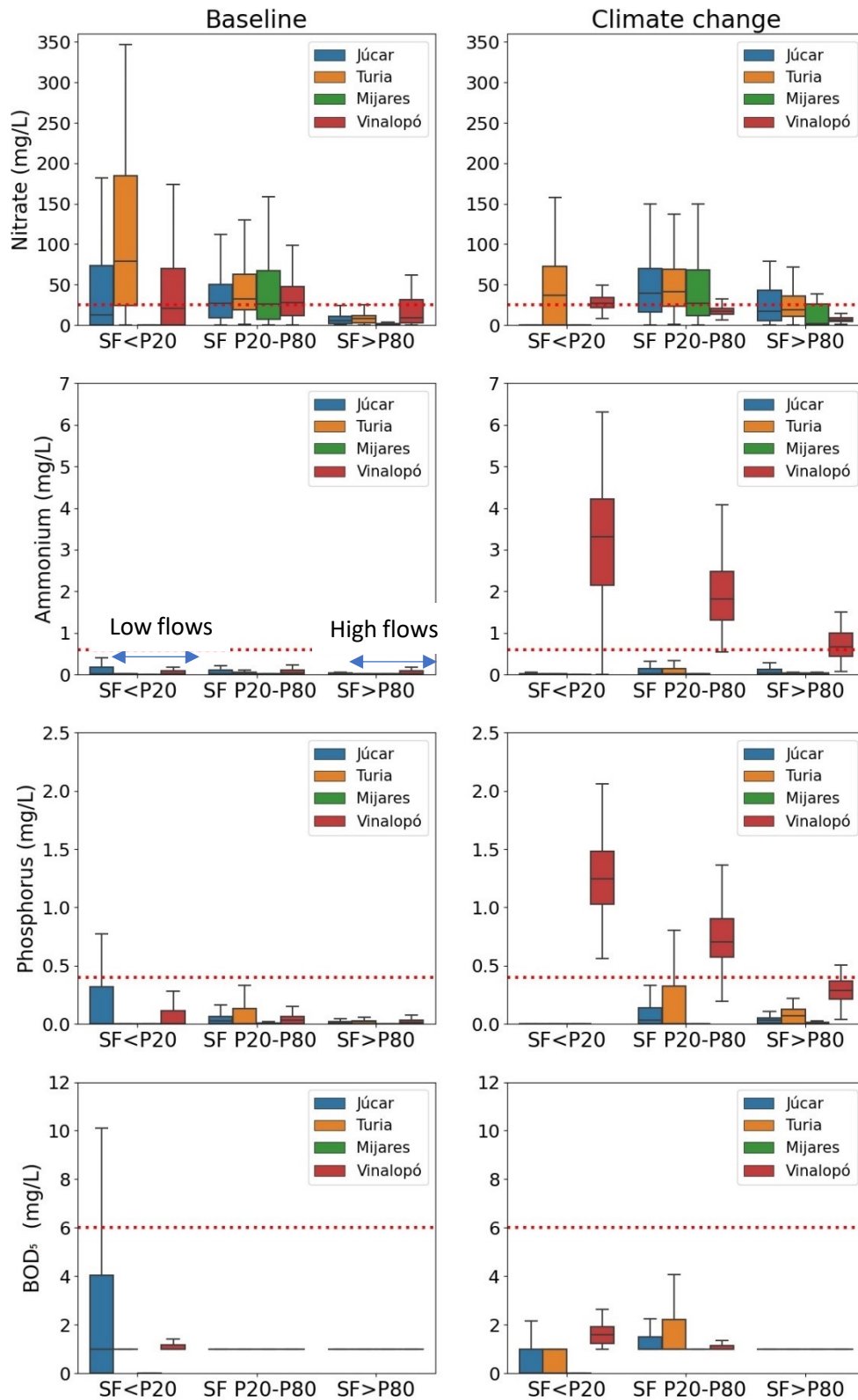


Fig. 9. Surface water concentration of nitrate, ammonium, phosphorus and BOD₅, by flow regimes (Low flow <P20, High flow >P80), using the threshold level method. The data correspond to tributaries of the Júcar, Turia and Mijares rivers and the main axis of the Vinalopó river downstream. Dashed lines represent the threshold, bad/good status, for each variable according to Spanish regulation for SW.

The results presented contain a number of inherent uncertainties. The uncertainties due to the application of climate simulations in a hydrological model are related to the climate change scenario, the regionalisation technique, the choice of the hydrological model, the input data and the calibration process (Seidenfaden et al., 2022). In order to reduce this uncertainty, the study was carried out with the rainfall and temperature variations of a regionalised model. The regionalised model was a coupling of several models, and the hydrological models were calibrated with several flow and water quality stations.

Within the Júcar RBD, it is imperative to contemplate pollution reduction alternatives prior to discharging wastewater into water bodies. This is especially critical due to the intermittent nature of numerous watercourses in the region, where the circulating water originates from wastewater treatment plants or arises from diffuse pollution caused by agriculture. Strategies to mitigate the impact of discharges from WWTP include wastewater treatment technology, infrastructure upgrades, sustainable practices for resources and waste management, among others (Illueca-Muñoz et al., 2008; Crini and Lichtfouse, 2019; Kim et al., 2022; Sathya et al., 2023). Innovations such as membrane and biological nutrient removal systems offer higher removal efficiencies for pollutants, ranging from suspended solids to nitrogen and phosphorus compounds (Shehata et al., 2023). Membrane biological reactors have shown superior performance to traditional activated sludge processes in WWTP, their large surface area and high biomass concentration resulting in efficient adsorption and biodegradation capacity (Li and Zhang, 2018). Infrastructure upgrades, particularly phosphorus stripping techniques enhance the potential for P recovery (Gonzalez-Silva et al., 2022). Also, the use of chemical precipitation and biological phosphorus removal methods in WWTP ensures that excess phosphorus is reduced before wastewater enters water bodies (Crini and Lichtfouse, 2019).

Recently, sustainable water practices such as the reductions in water use, reuse of treated wastewater for non-potable uses and the integration of stormwater management approaches have effectively reduced the volume of wastewater discharge (Smol et al., 2020). Reclaimed water has great potential to be used for irrigation and other non-potable uses, which would reduce the high-water pressures caused by agriculture. It should be emphasised that wastewater can also be used to recover other resources such as nutrients, cellulose, biopolymers and fertilisers, thereby increasing the profitability and sustainability of the process (Foglia et al., 2023).

The adoption of nature-based solutions can be an appropriate and sustainable method to address excess nutrient pollution (Liquete et al., 2016; Liu et al., 2023). Higher nutrient removal efficiency is anticipated for nature-based solutions methods that address concentrated pollution, such as constructed wetlands and buffer strips in surface waters, compared to those addressing diluted pollution, like vegetated drainage ditches (Mancuso et al., 2021; Rizzo et al., 2023). Regarding buffer strips, the literature reports a median removal rate of approximately 72% for total nitrogen and 74% for total phosphorus. Additionally, in terms of area load, the median for attached pollutants is 26.9 mg/L for total nitrogen and 4.4 mg/L for total phosphorus (Rizzo et al., 2023).

According to a review by Nan et al. (2020) on constructed wetland-based water treatment systems, the integration of constructed wetlands with additional technologies such as ultraviolet treatment and anaerobic reactors can enhance their performance, resulting in superior removal efficiencies compared to conventional horizontal and vertical subsurface flow constructed wetlands. Ramprasad et al. (2017), based on a horizontal subsurface flow constructed wetland in a green rooftop water recycling system, reported remarkably high overall removal rates for tested nutrients: BOD (90.8%), total nitrogen (91.7%), and total phosphorus (87.9%).

In Spain, research pertaining to the performance of a horizontally subsurface flow constructed wetland in treating artificially aerated domestic wastewater indicated that the enhanced system demonstrated effectiveness in removing total nitrogen (91.5%), total phosphorus (96.9%), total suspended solids (97.5%), and BOD₅ (97.8%) (Andreo-Martínez et al., 2017). The authors concluded that improved single-stage constructed wetlands can elevate contaminant removal and meet standards for reclaimed wastewater reuse in agriculture. Similarly, constructed wetlands are suitable technologies for agricultural wastewater from diffuse sources, which typically exhibit varying pollutant concentrations compared to point source wastewater.

5. Conclusions

This study assessed the projected change in water quality status under long-term climate change-induced increases in temperature and rainfall with a constant diffuse and point source pollution load over time in the Júcar RBD. According to the results found in this study, climatic conditions would change the polluting effect of the current nutrient loads going into the water bodies. The water bodies of the Júcar RBD were mainly affected by nitrate pollution, and in the far future the affected area would be expected to increase by a factor of 1.3. However, the water bodies in poor status due to ammonium, phosphorus and BOD₅ would increase by factors of 1.9, 4, and 4, respectively. One of the main problems that the district could face in the future would be the lack of dilution of pollutant loads when low flows occur, as loads could increase up to twofold and most of the affected water bodies are tributaries or intermittent rivers. Strategies to improve the status of water bodies for nitrate concentrations should focus on reducing diffuse pollution, specifically in irrigated agricultural areas. On the contrary, in order to improve the status for phosphorus, ammonium and BOD₅, actions should focus on reducing point loads close to large towns and cities. Reducing 25% of diffuse nitrate pollution and 50% of point loads of ammonium, phosphorus and BOD₅ would maintain the current status of water bodies in the far future, avoiding the effects of temperature and rainfall variations. However, these reductions in point and diffuse loads would not be sufficient to meet the environmental objectives imposed by the EU. Effective pollution reduction strategies should involve a combination of efforts, including improved wastewater treatment technologies, sustainable agricultural practices and the adoption of nature-based solutions. Collaboration between stakeholders is essential for successful implementation. Nature-based solutions, such as constructed wetlands and buffer strips, offer promising ways to remove nutrients and improve water quality. In future studies in the Júcar RBD, it is recommended that changes in agricultural systems are considered alongside different land uses; these scenarios should be built with stakeholders to understand the reality of the basin.

Acknowledgments

We appreciate the help provided by the Júcar River Basin District Authority (CHJ), who gathered field data. The first author's research was partially funded by a PhD scholarship from the food research stream of the programme "Colombia Científica—Pasaporte a la Ciencia", granted by the Colombian Institute for Educational Technical Studies Abroad (Instituto Colombiano de Crédito Educativo y Estudios Técnicos en el Exterior, ICETEX). The authors thank the Spanish Research Agency (AEI) for the financial support to RESPHIRA project (PID2019-106322RB-100)/AEI/10.13039/501100011033. The contributors gratefully acknowledge *funding for open access charge: CRUE-Universitat Politècnica de València*.

Data availability statement

The data that supports the findings of this study is openly available at the following URLs: aps.chj.es/siajucar/ and escenarios.adaptecca.es.

Conflict of interest

The authors declare no conflicts of interest.

References

- Abbott, M.B., Bathurst, J.C., Cunge, J.A., O'Connell, P.E., Rasmussen, J., 1986. An introduction to the European Hydrological System — Systeme Hydrologique Europeen, "SHE", 1: History and philosophy of a physically-based, distributed modelling system. *J. Hydrol.* 87, 45–59. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(86\)90114-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(86)90114-9)
- Alba-Tercedor, J., Jaimes-Cuellar, P., Álvarez, M., Avileś, J., Bonada, N., Casas, J., Mellado, A., Ortega, M., Pardo, I., Prat, N., Rieradevall, M., Robles, S., Elisa Saínez-Cantero, C., Sánchez-Ortega, A., Suárez, M.L., Toro, M., Vidal-Abarca, M.R., Vivas, S., Zamora-Munõz, C., 2002. Caracterización del estado ecológico de ríos mediterráneos ibéricos mediante el índice IBMWP (antes BMWP'). *Limnetica* 21, 175–185. <https://doi.org/10.23818/limn.21.24>
- Alcon, F., Zabala, A., Martínez-Paz, J., 2022. Assessment of social demand heterogeneity to inform agricultural diffuse pollution mitigation policies. *Ecol. Econ.* 191. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2021.107216>
- Amblar-Francés, M.P., Pastor-saavedra, M.A., Casado-calle, M.J., Ramos-calzado, P., Rodríguez-camino, E., 2018. Strategy for generation of climate change projections feeding Spanish impact community. Spec. Issue 17th EMS Annu. Meet. *Eur. Conf. Appl. Meteorol. Climatol.* 217–230.
- Amblar-Francés, P., Casado-Calle, M.J., Pastor-Saavedra, A., Ramos-Calzado, P., Rodríguez-Camino, E., 2017. Guía de escenarios regionalizados de cambio climático sobre España a partir de los resultados del IPCC-AR5 - State Meteorological Agency - AEMET - Spanish Government.
- Amin, M.G.M., Akter, A., Jahangir, M.M.R., Ahmed, T., 2021. Leaching and runoff potential of nutrient and water losses in rice field as affected by alternate wetting and drying irrigation. *J. Environ. Manage.* 297, 113402. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113402>
- Andreo-Martínez, P., García-Martínez, N., Quesada-Medina, J., Almela, L., 2017. Domestic wastewaters reuse reclaimed by an improved horizontal subsurface-flow constructed wetland: A case study in the southeast of Spain. *Bioresour. Technol.* 233, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.123>
- Arnold, J.G., Srinivasan, R., Muttiah, S., Williams, J., 1998. Large area hydrologic modeling and assessment Part 1: Model development. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 34, 70. [https://doi.org/10.1016/S0899-9007\(00\)00483-4](https://doi.org/10.1016/S0899-9007(00)00483-4)
- Bagherzadeh, F., Mehrani, M., Basirifard, M., Roostaei, J., 2021. Journal of Water Process Engineering Comparative study on total nitrogen prediction in wastewater treatment plant and effect of various feature selection methods on machine learning algorithms performance. *J. Water Process Eng.* 41, 102033. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102033>

- Ball, G., Regier, P., González-Pinzón, R., Reale, J., Van Horn, D., 2021. Wildfires increasingly impact western US fluvial networks. *Nat. Commun.* 12, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22747-3>
- Bao, Q., An, D., Thang, N., Reza, A., Islam, T., 2022. Random forest and nature-inspired algorithms for mapping groundwater nitrate concentration in a coastal multi-layer aquifer system. *J. Clean. Prod.* 343, 130900. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130900>
- Barreiro-Hurle, J., Bogonos, M., Himics, M., Jordan, H., Pérez-Domiguez, I., Sahoo, A., Salputra, G., Weiss, F., Baldoni, E., Elleby, C., 2021. Modelling environmental and climatic ambition in the agricultural sector with the CAPRI model - Publications Office of the EU, 2021. Luxembourg. <https://doi.org/10.2760/98160>
- Beamonte Córdoba, E., Casino Martínez, A., Veres Ferrer, E., 2010. Water quality indicators: Comparison of a probabilistic index and a general quality index. The case of the Confederación Hidrográfica del Júcar (Spain). *Ecol. Indic.* 10, 1049–1054. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2010.01.013>
- Behrendt, H., 2000. Nutrient emissions into river basins of Germany: research report 29625515.
- Biau, G., Scornet, E., 2016. A random forest guided tour. *Test* 25, 197–227. <https://doi.org/10.1007/s11749-016-0481-7>
- Bolinches, A., De Stefano, L., Paredes-Arquiola, J., 2020. Designing river water quality policy interventions with scarce data: the case of the Middle Tagus Basin, Spain. *Hydrol. Sci. J.* 65, 749–762. <https://doi.org/10.1080/02626667.2019.1708915>
- Bouraoui, F., Grizzetti, B., 2014. Modelling mitigation options to reduce diffuse nitrogen water pollution from agriculture. *Sci. Total Environ.* 468–469, 1267–1277. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.066>
- Breiman, L., 2001. Random forests. *Mach. Learn.* 45(1), 5–32. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1023/A:1010933404324>
- Buonocore, C., Gomiz Pascual, J.J., Pérez Cayeiro, M.L., Mañanes Salinas, R., Bruno Mejías, M., 2021. Modelling the impacts of climate and land use changes on water quality in the Guadiana basin and the adjacent coastal area. *Sci. Total Environ.* 776, 146034. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146034>
- Carey, R.O., Hochmuth, G.J., Martinez, C.J., Boyer, T.H., Dukes, M.D., Toor, G.S., Cisar, J.L., 2013. Evaluating nutrient impacts in urban watersheds: Challenges and research opportunities. *Environ. Pollut.* 173, 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.004>
- Carvalho, L., Mackay, E.B., Cardoso, A.C., Baattrup-Pedersen, A., Birk, S., Blackstock, K.L., Borics, G., Borja, A., Feld, C.K., Ferreira, M.T., Globevnik, L., Grizzetti, B., Hendry, S., Hering, D., Kelly, M., Langaas, S., Meissner, K., Panagopoulos, Y., Penning, E., Rouillard, J., Sabater, S., Schmedtje, U., Spears, B.M., Venohr, M., van de Bund, W., Solheim, A.L., 2019. Protecting and restoring Europe's waters: An analysis of the future development needs of the Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 658, 1228–1238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.255>
- Castrillo, M., López, A., 2020. Estimation of high frequency nutrient concentrations from water quality surrogates using machine learning methods. *Water Res.* 172. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115490>
- Cemagref, 1982. Etude des Méthodes Biologiques d'Appréciation Quantitative de la qualité des eaux. Rapport QE Lyon & mdash Agence de l'Eau Rhone-Méditerranée- Corse.

- Čerkasova, N., Umgiesser, G., Ertürk, A., 2018. Development of a hydrology and water quality model for a large transboundary river watershed to investigate the impacts of climate change – A SWAT application. *Ecol. Eng.* 124, 99–115. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2018.09.025>
- Chandrashekar, G., Sahin, F., 2014. A survey on feature selection methods. *Comput. Electr. Eng.* 40, 16–28. <https://doi.org/10.1016/j.compeleceng.2013.11.024>
- Charlton, M.B., Bowes, M.J., Hutchins, M.G., Orr, H.G., Soley, R., Davison, P., 2018. Mapping eutrophication risk from climate change: Future phosphorus concentrations in English rivers. *Sci. Total Environ.* 613–614, 1510–1526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.218>
- Chen, S., Ling, J., Blancheton, J., 2006. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. *Aquac. Eng.* 34, 179–197. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2005.09.004>
- Chen, T., Guestrin, C., 2016. XGBoost: A Scalable Tree Boosting System. Preprints, the 22nd ACM SIGKDD International Conference 19.
- CLC, 2018. Corine Land Cover, Ministerio de Fomento, Gobierno de España [WWW Document].
- Conant, B., Robinson, C.E., Hinton, M.J., Russell, H.A.J., 2019. A framework for conceptualizing groundwater-surface water interactions and identifying potential impacts on water quality, water quantity, and ecosystems. *J. Hydrol.* 574, 609–627. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.04.050>
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2023. PLAN HIDROLÓGICO DE LA DEMARCACIÓN HIDROGRÁFICA DEL JÚCAR MEMORIA-ANEJO 7 EVALUACIÓN DE LAS PRESIONES, IMPACTO Y RIESGO DE LAS MASAS DE AGUA 1–810.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022a. Ciclo de planificación hidrológica 2022 - 2027. Evaluación del estado de las masas de agua superficial y subterránea.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022b. Plan hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar Memoria.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022c. Ciclo de planificación hidrológica 2022 – 2027.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2018. Plan Especial de Sequía.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015a. Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar. Memoria 852.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015b. Plan hidrológico de la demarcación hidrográfica del júcar memoria - Anejo 7 inventario de presiones.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015c. Plan Hidrológico de La Demarcación Hidrográfica Del Júcar Memoria - Anejo 2 Inventario de Recursos hídricos 896.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015d. Plan hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar. Memoria – anejo 12. Evaluación del estado de las masas de agua superficial y subterránea. Ciclo de planificación hidrológica 2015 – 2021.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, n.d. Sistema de información del agua de la Confederación Hidrográfica del Júcar [WWW Document]. 2020. URL <https://aps.chj.es/siajucar/> (accessed 12.16.19).
- Contreras, W.A., Lidón, A.L., Ginestar, D., Bru, R., 2009. Compartmental model for nitrogen

- dynamics in citrus orchards. *Math. Comput. Model.* 50, 794–805. <https://doi.org/10.1016/j.mcm.2009.05.008>
- Corominas, L., Acuña, V., Ginebreda, A., Poch, M., 2013. Integration of freshwater environmental policies and wastewater treatment plant management. *Sci. Total Environ.* 445–446, 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.055>
- Cover, T.M., Thomas, J.A., 2006. Elements of information theory second edition solutions to problems, Internet Access.
- Cresswell, H., 2004. Agriculture, Hydrology and Water Quality., *Vadose Zone Journal.* <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0726>
- Crini, G., Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 17, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Cruz, S., Cordovil, C.M. d. S., Pinto, R., Brito, A.G., Cameira, M.R., Gonçalves, G., Poulsen, J.R., Thodsen, H., Kronvang, B., May, L., 2019. Nitrogen in water-Portugal and Denmark: Two contrasting realities. *Water (Switzerland)* 11, 1–20. <https://doi.org/10.3390/w11061114>
- Cui, M., Zeng, L., Qin, W., Feng, J., 2020. Measures for reducing nitrate leaching in orchards:A review. *Environ. Pollut.* 263, 114553. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114553>
- De Paz, J.M., Ramos, C., 2004. Simulation of nitrate leaching for different nitrogen fertilization rates in a region of Valencia (Spain) using a GIS-GLEAMS system. *Agric. Ecosyst. Environ.* 103, 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2003.10.006>
- De Rainville, F.M., Durand, A., Fortin, F.A., Tanguy, K., Maldague, X., Panneton, B., Simard, M.J., 2014. Bayesian classification and unsupervised learning for isolating weeds in row crops. *Pattern Anal. Appl.* 17, 401–414. <https://doi.org/10.1007/s10044-012-0307-5>
- Defterdarović, J., Filipović, L., Kranjčec, F., Ondrašek, G., Kikić, D., Novosel, A., Mustać, I., Krevh, V., Magdić, I., Rubinić, V., Bogunović, I., Dugan, I., Čopec, K., He, H., Filipović, V., 2021. Determination of soil hydraulic parameters and evaluation of water dynamics and nitrate leaching in the unsaturated layered zone: A modeling case study in central croatia. *Sustain.* 13, 1–20. <https://doi.org/10.3390/su13126688>
- Dorado-Guerra, D.Y., Corzo-Perez, G., Paredes-Arquiola, J., Perez-Martin, M.A., 2022a. Dataset on surface water features of the Júcar River Basin, Valencia (Spain) to predict nitrate concentration. <https://doi.org/10.4121/21588189>
- Dorado-Guerra, D.Y., Corzo-Pérez, G., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., 2022b. Machine learning models to predict nitrate concentration in a river basin. *Environ. Res. Commun.* 4. <https://doi.org/10.1088/2515-7620/acabb7>
- Dorado-Guerra, D.Y., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., Corzo-Pérez, G., Ríos-Rojas, L., 2023. Effect of climate change on the water quality of Mediterranean rivers and alternatives to improve its status. *J. Environ. Manage.* 43, 15. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.119069>
- Dorado-Guerra, D.Y., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., Hermann, H.T., 2021. Integrated surface-groundwater modelling of nitrate concentration in mediterranean rivers, the júcar river basin district, Spain. *Sustain.* 13. <https://doi.org/10.3390/su132212835>
- Doung, T., Feurtet-Mazel, A., Coste, M., Dam, K., Boudou, A., 2007. Dynamics of diatom colonization process in some rivers influenced by urban pollution (Hanoi , Vietnam). *Ecol. Indic.* 7, 839–851. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2006.10.003>

- EEA, 2018. European Waters—Assessment of Status And Pressures, Parents and Children Communicating with Society: Managing Relationships Outside of Home. <https://doi.org/10.2800/303664>
- Effrosynidis, D., Arampatzis, A., 2021. An evaluation of feature selection methods for environmental data. *Ecol. Inform.* 61, 101224. <https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2021.101224>
- Efthimiou, G.C., Kovalets, I. V., Argyropoulos, C.D., Venetsanos, A., Andronopoulos, S., Kakosimos, K.E., 2018. Evaluation of an inverse modelling methodology for the prediction of a stationary point pollutant source in complex urban environments. *Build. Environ.* 143, 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.07.003>
- El-Khoury, A., Seidou, O., Lapen, D.R.L., Que, Z., Mohammadian, M., Sunohara, M., Bahram, D., 2015. Combined impacts of future climate and land use changes on discharge, nitrogen and phosphorus loads for a Canadian river basin. *J. Environ. Manage.* 151, 76–86. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.12.012>
- Ennaji, O., Vergütz, L., El Allali, A., 2023. Machine learning in nutrient management: A review. *Artif. Intell. Agric.* 9, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.aiia.2023.06.001>
- Ensign, S.H., Doyle, M.W., 2006. Nutrient spiraling in streams and river networks 111, 1–13. <https://doi.org/10.1029/2005JG000114>
- EPA, 2012. Guidance for Using PRZM-GW in Drinking Water Exposure Assessments.
- Estrela-Segrelles, C., Gómez-Martínez, G., Pérez-Martín, M.Á., 2021. Risk assessment of climate change impacts on Mediterranean coastal wetlands. Application in Júcar River Basin District (Spain). *Sci. Total Environ.* 790, 148032. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148032>
- Estrela, T., Fidalgo, A., Fullana, J., Maestu, J., Pérez, M.A., Pujante, A.M., 2004. Júcar Pilot River Basin, Provisional Article 5 Report Pursuant to the Water Framework Directive, Confederación Hidrográfica del Júcar Ministerio de Medio Ambiente.
- Estrela, T., Pérez-Martín, M.A., Vargas, & E., 2012. Impacts of climate change on water resources in Spain. *Hydrol. Sci. Journal-Journal des Sci. Hydrol.* 57, 1154–1167. <https://doi.org/10.1080/02626667.2012.702213>
- European Commission, 2020. Farm to Fork Strategy for a fair, healthy and environmentally-friendly food system. Brussels.
- Evans, A.E., Mateo-Sagasta, J., Qadir, M., Boelee, E., Ippolito, A., 2019. Agricultural water pollution: key knowledge gaps and research needs. *Curr. Opin. Environ. Sustain.* 36, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2018.10.003>
- Ewen, J., Geoff, P., OConnell, E., 2000. SHETRAN: Distributed river basin flow and transport modeling system. *J. Hydrol. Eng.* 5, 250–258.
- Ezzati, G., Kyllmar, K., Barron, J., 2023. Long-term water quality monitoring in agricultural catchments in Sweden: Impact of climatic drivers on diffuse nutrient loads. *Sci. Total Environ.* 864, 160978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160978>
- Fabian, P.S., Kwon, H.H., Vithanage, M., Lee, J.H., 2023. Modeling, challenges, and strategies for understanding impacts of climate extremes (droughts and floods) on water quality in Asia: A review. *Environ. Res.* 225, 115617. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115617>
- Fan, J., Yue, W., Wu, L., Zhang, F., Cai, H., Wang, X., Lu, X., Xiang, Y., 2018. Evaluation of SVM,

- ELM and four tree-based ensemble models for predicting daily reference evapotranspiration using limited meteorological data in different climates of China. *Agric. For. Meteorol.* 263, 225–241. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2018.08.019>
- FAO, IWMI, 2018. More people, more food, worse water? a global review of water pollution from agriculture.
- Fernandes, A.C.P., Fernandes, L.F.S., Terêncio, D.P.S., Cortes, R.M.V., Pacheco, F.A.L., 2019. Seasonal and scale effects of anthropogenic pressures on water quality and ecological integrity: A study in the Sabor River basin (NE Portugal) using partial least squares-path modeling. *Water (Switzerland)* 11. <https://doi.org/10.3390/w11091941>
- Ferreira, D., De Almeida, J.A., Simões, M., Pérez-Martín, M., 2016. Agricultural practices and geostatistical evaluation of nitrate pollution of groundwater in the Júcar River Basin District, Spain. *Emirates J. Food Agric.* 28, 415–424. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2016-04-346>
- Ferrer, J., Pérez-Martín, M.A., Jiménez, S., Estrela, T., Andreu, J., 2012. GIS-based models for water quantity and quality assessment in the Júcar River Basin, Spain, including climate change effects. *Sci. Total Environ.* 440, 42–59. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.032>
- Fissore, C., Hobbie, S.E., King, J.Y., McFadden, J.P., Nelson, K.C., Baker, L.A., 2012. The residential landscape: Fluxes of elements and the role of household decisions. *Urban Ecosyst.* 15, 1–18. <https://doi.org/10.1007/s11252-011-0189-0>
- Foglia, A., González-Camejo, J., Radini, S., Sgroi, M., Li, K., Eusebi, A.L., Fatone, F., 2023. Transforming wastewater treatment plants into reclaimed water facilities in water-unbalanced regions. An overview of possibilities and recommendations focusing on the Italian case. *J. Clean. Prod.* 410. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137264>
- Garabaghi, F.H., 2022. Performance Evaluation of Machine Learning Models with Ensemble Learning Approach in Classification of Water Quality Indices Based on Different Subset of Features.
- Geris, J., Comte, J.C., Franchi, F., Petros, A.K., Tirivarombo, S., Selepeng, A.T., Villholth, K.G., 2022. Surface water-groundwater interactions and local land use control water quality impacts of extreme rainfall and flooding in a vulnerable semi-arid region of Sub-Saharan Africa. *J. Hydrol.* 609, 127834. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127834>
- Gervasi, O., Murgante, B., Misra, S., Maria, A., Goos, G., 2022. Computational Science and Its Applications – ICCSA 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-10545-6>
- Ghimire, S., Deo, R.C., Casillas-Pérez, D., Salcedo-Sanz, S., 2022. Boosting solar radiation predictions with global climate models, observational predictors and hybrid deep-machine learning algorithms. *Appl. Energy* 316, 119063. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119063>
- Ghosh, I., Chaudhuri, T.D., 2022. Integrating Navier-Stokes Equation and Neoteric iForest-BorutaShap-Facebook Prophet Framework for Stock Market Prediction: An Application in Indian Context. *Expert Syst. Appl.* 118391. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.118391>
- Giri, S., Mishra, A., Zhang, Z., Lathrop, R.G., Alnahit, A.O., 2021. Meteorological and hydrological drought analysis and its impact on water quality and stream integrity. *Sustain.* 13, 1–24. <https://doi.org/10.3390/su13158175>
- Gómez-Martínez, G., Pérez-Martín, M.A., Estrela-Monreal, T., del-Amo, P., 2018. North Atlantic

- Oscillation as a Cause of the Hydrological Changes in the Mediterranean (Júcar River, Spain). *Water Resour. Manag.* 32, 2717–2734. <https://doi.org/10.1007/s11269-018-1954-0>
- Gonzalez-Silva, B.M., Nair, A.M., Fiksdal, D.B., Prestvik, J., Østerhus, S.W., 2022. Enhancing nutrient recovery by optimizing phosphorus stripping of bio-P sludge: Experimental analysis and modeling. *J. Water Process Eng.* 48. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102857>
- Gourevitch, J.D., Koliba, C., Rizzo, D.M., Zia, A., Ricketts, T.H., 2021. Quantifying the social benefits and costs of reducing phosphorus pollution under climate change. *J. Environ. Manage.* 293, 112838. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112838>
- Grande, E., Visser, A., Beitz, P., Moran, J., 2019. Examination of nutrient sources and transport in a catchment with an audubon certified golf course. *Water (Switzerland)* 11. <https://doi.org/10.3390/w11091923>
- Grinsven, H.J.M. Van, Bouwman, L., Cassman, K.G., Es, H.M. Van, Mccrackin, M.L., Beusen, A.H.W., 2015. Losses of Ammonia and Nitrate from Agriculture and Their Effect on Nitrogen Recovery in the European Union and the United States between 1900 and 2050. *J. Environ. Qual.* <https://doi.org/10.2134/jeq2014.03.0102>
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., 2006. Assessment of Nitrogen and Phosphorus Environmental Pressure at European Scale.
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., Aloe, A., 2012. Changes of nitrogen and phosphorus loads to European seas. *Glob. Chang. Biol.* 18, 769–782. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02576.x>
- Grizzetti, B., Liqueste, C., Pistocchi, A., Vigiak, O., Zulian, G., Bouraoui, F., Roo, A. De, Cardoso, A.C., 2019. Relationship between ecological condition and ecosystem services in European rivers, lakes and coastal waters. *Sci. Total Environ.* 671, 452–465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.155>
- Grizzetti, B., Vigiak, O., Udias, A., Aloe, A., Zanni, M., Bouraoui, F., Pistocchi, A., 2021. How EU policies could reduce nutrient pollution in European inland and coastal waters. *Glob. Environ. Chang.* 69, 102281. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102281>
- Grizzetti, B., Vigiak, O., Udias, A., Aloe, A., Zanni, M., Bouraoui, F., Pistocchi, A., Dorati, C., Friedland, R., De Roo, A., Benitez Sanz, C., Leip, A., Bielza, M., 2021. How EU policies could reduce nutrient pollution in European inland and coastal waters. *Glob. Environ. Chang.* 69, 102281. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102281>
- Gu, X., Sun, H., Tick, G.R., Lu, Y., Zhang, Youkuan, Zhang, Yong, Schilling, K., 2020. Identification and Scaling Behavior Assessment of the Dominant Hydrological Factors of Nitrate Concentrations in Streamflow. *J. Hydrol. Eng.* 25, 06020002. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)he.1943-5584.0001934](https://doi.org/10.1061/(asce)he.1943-5584.0001934)
- Guggenmos, M.R., Daughney, C.J., Jackson, B.M., Morgenstern, U., 2011. Regional-scale identification of groundwater-surface water interaction using hydrochemistry and multivariate statistical methods, Wairarapa Valley, New Zealand. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 15, 3383–3398. <https://doi.org/10.5194/hess-15-3383-2011>
- Gupta, H. V., Kling, H., Yilmaz, K.K., Martinez, G.F., 2009. Decomposition of the mean squared error and NSE performance criteria: Implications for improving hydrological modelling. *J. Hydrol.* 377, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.08.003>
- Ha, N., Nguyen, H.Q., Cung, N., 2020. Estimation of nitrogen and phosphorus concentrations

- from water quality surrogates using machine learning in the Tri An Reservoir , Vietnam. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08731-2>
- Hara, J., Atique, U., An, K.G., 2020. Multiyear links between water chemistry, algal chlorophyll, drought-flood regime, and nutrient enrichment in a morphologically complex reservoir. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 1–22. <https://doi.org/10.3390/ijerph17093139>
- Harrison, S., McAree, C., Mulville, W., Sullivan, T., 2019. The problem of agricultural ‘diffuse’ pollution: Getting to the point. *Sci. Total Environ.* 677, 700–717. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.169>
- Harvey, Judson W., Gooseff, M., 2015. River corridor science: Hydrologic exchange and ecological consequences from bedforms to basins. *Water Resour. Res.* 51, 6893–6922. <https://doi.org/10.1002/2015WR017617>.Received
- He, S., Wu, J., Wang, D., He, X., 2022. Predictive modeling of groundwater nitrate pollution and evaluating its main impact factors using random forest. *Chemosphere* 290, 133388. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133388>
- Hernandez-Sancho, F., Molinos-Senante, M., Sala-Garrido, R., 2011. Cost modelling for wastewater treatment processes. *Desalination* 268, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.042>
- Hill, A.R., 2019. Groundwater nitrate removal in riparian buffer zones: a review of research progress in the past 20 years. *Biogeochemistry* 143, 347–369. <https://doi.org/10.1007/s10533-019-00566-5>
- Hilton, J., Hare, M.O., Bowes, M.J., Jones, J.I., 2006. How green is my river ? A new paradigm of eutrophication in rivers. *Sci. Total Environ.* 365, 66–83. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.02.055>
- Huang, H., Ouyang, W., Guo, B., Shi, Y., Hao, F., 2014. Vertical and horizontal distribution of soil parameters in intensive agricultural zone and effect on diffuse nitrogen pollution. *Soil Tillage Res.* 144, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.07.006>
- Huang, P., Sauquet, E., Vidal, J.P., Riba, N. Da, 2022. Vulnerability of water resource management to climate change: Application to a Pyrenean valley. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 44, 101241. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101241>
- Hutchins, M.G., Harding, G., Jarvie, H.P., Marsh, T.J., Bowes, M.J., Loewenthal, M., 2020. Intense summer floods may induce prolonged increases in benthic respiration rates of more than one year leading to low river dissolved oxygen. *J. Hydrol.* X 8, 100056. <https://doi.org/10.1016/j.hydroa.2020.100056>
- IGME-DGA, 2012. Trabajos de la Actividad 4 “Identificación y caracterización de la interrelación que se presenta entre aguas subterráneas, cursos fluviales, descargas por manantiales, zonas húmedas y otros ecosistemas naturales de especial interés hídrico”. DHJ. Institut.
- Illueca-Muñoz, J., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, A., Bes-Piá, A., Fajardo-Montañana, V., Martínez-Francisco, F.J., Bernácer-Bonora, I., 2008. Study of different alternatives of tertiary treatments for wastewater reclamation to optimize the water quality for irrigation reuse. *Desalination* 222, 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.157>
- Izzuan, H., Yusri, H., Afhzan, A., Rahim, A., Lailatul, S., Hassan, M., Shairah, I., Halim, A., Abdullah, N.E., 2022. Water Quality Classification Using SVM And XGBoost Method. *IEEE 13th Control Syst. Grad. Res. Colloq.* 231–236.

- Jamei, M., Karbasi, M., Malik, A., 2022. Developing hybrid data-intelligent method using Boruta-random forest optimizer for simulation of nitrate distribution pattern. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2022.107715>
- Jiménez, A., 2017. Evaluación de la calidad del agua en la cuenca del río Guadalquivir mediante técnicas de modelación a gran escala y propuesta de medidas de corrección. Univ. Politècnica València.
- Jin, L., Whitehead, P.G., Futter, M.N., Lu, Z., 2012. Modelling the impacts of climate change on flow and nitrate in the River Thames: Assessing potential adaptation strategies. *Hydrol. Res.* 43, 902–916. <https://doi.org/10.2166/nh.2011.080>
- Johanson, R.C., Imhoff, J.C., Kittle, J.L.J., Donigian, A.S.J., 1984. *Hydrological Simulation (HSPF) : Users Manual for Re 8.0 767*.
- Johnston, S.G., Maher, D.T., 2022. Drought, megafires and flood - climate extreme impacts on catchment-scale river water quality on Australia's east coast. *Water Res.* 218, 118510. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118510>
- Kamrath, B., Yuan, Y., 2023. Streamflow duration curve to explain nutrient export in Midwestern USA watersheds: Implication for water quality achievements. *J. Environ. Manage.* 336, 117598. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117598>
- Karaouzas, I., Smeti, E., Kalogianni, E., Skoulikidis, N.T., 2019. Ecological status monitoring and assessment in Greek rivers : Do macroinvertebrate and diatom indices indicate same responses to anthropogenic pressures? *Ecol. Indic.* 101, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.011>
- Keany, E., 2021. BorutaShap 1.0.16 [WWW Document]. URL <https://pypi.org/project/BorutaShap/> (accessed 8.5.22).
- Keany, E., 2020. BorutaShap : A wrapper feature selection method which combines the Boruta feature selection algorithm with Shapley values. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.4247618>
- Keller, A.A., Garner, K., Rao, N., Knipping, E., Thomas, J., 2023. Hydrological models for climate-based assessments at the watershed scale: A critical review of existing hydrologic and water quality models. *Sci. Total Environ.* 867, 161209. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161209>
- Kiangala, S.K., Wang, Z., 2021. An effective adaptive customization framework for small manufacturing plants using extreme gradient boosting-XGBoost and random forest ensemble learning algorithms in an Industry 4.0 environment. *Mach. Learn. with Appl.* 4, 100024. <https://doi.org/10.1016/j.mlwa.2021.100024>
- Kim, A., Hak Kim, J., Patel, R., 2022. Modification strategies of membranes with enhanced Anti-biofouling properties for wastewater Treatment: A review. *Bioresour. Technol.* 345, 126501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126501>
- Kleiman, M., Barenholtz, E., Galvin, J., 2021. Screening for Early-Stage Alzheimer's Disease Using Optimized Feature Sets and Machine Learning. *HHS Public Access* 81, 355–366. <https://doi.org/10.3233/JAD-201377.Screening>
- Kling, H., Fuchs, M., Paulin, M., 2012. Runoff conditions in the upper Danube basin under an ensemble of climate change scenarios. *J. Hydrol.* 424–425, 264–277. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.01.011>

- Konečná, J., Karásek, P., Beitlerová, H., Fučík, P., Kapička, J., Podhrázská, J., Kvítek, T., 2019. Using WaTEM/SEDEM and HEC-HMS models for the simulation of episodic hydrological and erosion events in a small agricultural catchment. *Soil Water Res.* 2019, 1–12. <https://doi.org/10.17221/202/2018-swr>
- Krause, S., Boano, F., Cuthbert, M., Fleckenstein, J.H., Lewandowski, J., 2014. Understanding process dynamics at aquifer-surface water interfaces: An introduction to the special section on new modeling approaches and novel experimental technologies. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* 66, 17. <https://doi.org/10.1029/eo066i003p00017-03>
- Kursa, M.B., Rudnicki, W.R., 2010. Feature selection with the boruta package. *J. Stat. Softw.* 36, 1–13. <https://doi.org/10.18637/jss.v036.i11>
- Lasagna, M., De Luca, D.A., Franchino, E., 2016. Nitrate contamination of groundwater in the western Po Plain (Italy): the effects of groundwater and surface water interactions. *Environ. Earth Sci.* 75, 1–16. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5039-6>
- Latif, S.D., Azmi, M.S.B.N., Ahmed, A.N., Fai, C.M., El-Shafie, A., 2020. Application of Artificial Neural Network for Forecasting Nitrate Concentration as a Water Quality Parameter: A Case Study of Feitsui Reservoir, Taiwan. *Int. J. Des. Nat. Ecodynamics* 15, 647–652. <https://doi.org/10.18280/ijdne.150505>
- Ledoux, E., Gomez, E., Monget, J.M., Viavattene, C., Viennot, P., Ducharne, A., Benoit, M., Mignolet, C., Schott, C., Mary, B., 2007. Agriculture and groundwater nitrate contamination in the Seine basin. The STICS-MODCOU modelling chain. *Sci. Total Environ.* 375, 33–47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.002>
- Lee, C.M., Hamm, S.Y., Cheong, J.Y., Kim, K., Yoon, H., Kim, M.S., Kim, J., 2020. Contribution of nitrate-nitrogen concentration in groundwater to stream water in an agricultural head watershed. *Environ. Res.* 184, 109313. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109313>
- Li, J., An, X., Li, Q., Wang, C., Yu, H., Zhou, X., Geng, Y., 2022. Application of XGBoost algorithm in the optimization of pollutant concentration. *Atmos. Res.* 276, 106238. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2022.106238>
- Li, L., Qiao, J., Yu, G., Wang, L., Li, H., Liao, C., Zhu, Z., 2022. Interpretable tree-based ensemble model for predicting beach water quality. *Water Res.* 211, 118078. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118078>
- Li, Y., Huang, Y., Ji, D., Cheng, Y., Nwankwegu, A.S., Paerl, H.W., Tang, C., Yang, Z., Zhao, X., Chen, Y., Li, J., 2022. Storm and floods increase the duration and extent of phosphorus limitation on algal blooms in a tributary of the Three Gorges Reservoir, China. *J. Hydrol.* 607, 127562. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127562>
- Li, Y., Zhang, K., 2018. Pilot scale treatment of polluted surface waters using membrane-aerated biofilm reactor (MABR). *Biotechnol. Equip.* 32, 376–386. <https://doi.org/10.1080/13102818.2017.1399826>
- Li, Zhou, Xiao, J., Evaristo, J., Li, Zhi, 2019. Spatiotemporal variations in the hydrochemical characteristics and controlling factors of streamflow and groundwater in the Wei River of China. *Environ. Pollut.* 254, 113006. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113006>
- Lidón, A., Ramos, C., Ginestar, D., Contreras, W., 2013. Assessment of LEACHN and a simple compartmental model to simulate nitrogen dynamics in citrus orchards. *Agric. Water Manag.* 121, 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2013.01.008>
- Liquete, C., Udias, A., Conte, G., Grizzetti, B., Masi, F., 2016. Integrated valuation of a nature-

- based solution for water pollution control. Highlighting hidden benefits. *Ecosyst. Serv.* 22, 392–401. <https://doi.org/10.1016/j.ecoser.2016.09.011>
- Lisboa, M.S., Schneider, R.L., Sullivan, P.J., Walter, M.T., 2020. Drought and post-drought rain effect on stream phosphorus and other nutrient losses in the Northeastern USA. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 28, 100672. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2020.100672>
- Liu, L., Dobson, B., Mijic, A., 2023. Optimisation of urban-rural nature-based solutions for integrated catchment water management. *J. Environ. Manage.* 329, 117045. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117045>
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Prog. Oceanogr.* 80, 199–217. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.02.001>
- Lutz, S.R., Mallucci, S., Diamantini, E., Majone, B., Bellin, A., Merz, R., 2016. Hydroclimatic and water quality trends across three Mediterranean river basins. *Sci. Total Environ.* 571, 1392–1406. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.102>
- Ma, M., Zhao, G., He, B., Li, Q., Dong, H., Wang, S., Wang, Z., 2021. XGBoost-based method for flash flood risk assessment. *J. Hydrol.* 598, 126382. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126382>
- Madlala, T., Kanyerere, T., Oberholster, P., Xu, Y., 2019. Application of multi-method approach to assess groundwater–surface water interactions, for catchment management. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 2215–2230. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1819-3>
- Madrigal, J., Solera, A., Suárez-almiñana, S., Paredes-arquiola, J., Andreu, J., Sánchez-quispe, S.T., 2018. Skill assessment of a seasonal forecast model to predict drought events for water resource systems. *J. Hydrol.* 564, 574–587. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.07.046>
- MAGRAMA, M. de A.A. y M.A., 2015. Cambio Climático: Bases Físicas GUÍA RESUMIDA GRUPO DE TRABAJO I DEL QUINTO INFORME DEL IPCC.
- Malagó, A., Bouraoui, F., Grizzetti, B., De Roo, A., 2019. Modelling nutrient fluxes into the Mediterranean Sea. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 22, 100592. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.01.004>
- Malagó, A., Bouraoui, F., Vigiak, O., Grizzetti, B., Pastori, M., 2017. Modelling water and nutrient fluxes in the Danube River Basin with SWAT. *Sci. Total Environ.* 603–604, 196–218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.242>
- Mancuso, G., Bencresciuto, G.F., Lavrić, S., Toscano, A., 2021. Diffuse water pollution from agriculture: A review of nature-based solutions for nitrogen removal and recovery. *Water (Switzerland)* 13, 1–22. <https://doi.org/10.3390/w13141893>
- MAPA, M. de A.P. y A., 2018. Balance del nitrógeno en la agricultura Española. Año 2016. 110.
- Martínková, M., Hesse, C., Krysanova, V., Vetter, T., Hanel, M., 2011. Potential impact of climate change on nitrate load from the Jizera catchment (Czech Republic). *Phys. Chem. Earth* 36, 673–683. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.08.013>
- Massarsky, A., Moon, T.W., Van Der Kraak, G.J., de Souza Machado, A.A., Gillis, P.L., Giacomini, M., Servos, M.R., Wilson, J., Jasinska, E.J., Sultana, T., Goss, G.G., Metcalfe, C.D., Matsumoto, J., Gagné, F., 2015. Assessment of biomarkers for contaminants of emerging

- concern on aquatic organisms downstream of a municipal wastewater discharge. *Sci. Total Environ.*
- Mayor, Á., Beltran, E., Cortina, J.L., Valderrama, C., 2023. Nitrogen flow analysis in Spain: Perspectives to increase sustainability. *Sci. Total Environ.* 858, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160117>
- Mcdonald, R.I., Weber, K.F., Padowski, J., Boucher, T., Shemie, D., 2016. Estimating watershed degradation over the last century and its impact on water-treatment costs for the world ' s large cities. *Proc Natl Acad Sci U S A.* <https://doi.org/10.1073/pnas.1605354113>
- McGrane, S.J., 2016. Impacts of urbanisation on hydrological and water quality dynamics, and urban water management: a review. *Hydrol. Sci. J.* 61, 2295–2311. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1128084>
- McLachlan, P.J., Chambers, J.E., Uhlemann, S.S., Binley, A., 2017. Geophysical characterisation of the groundwater–surface water interface. *Adv. Water Resour.* 109, 302–319. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.09.016>
- Mehdi, B., Ludwig, R., Lehner, B., 2015. Evaluating the impacts of climate change and crop land use change on streamflow, nitrates and phosphorus: A modeling study in Bavaria. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 4, 60–90. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2015.04.009>
- Meyer, A.M., Fuenfrocken, E., Kautenburger, R., Cairault, A., Beck, H.P., 2021. Detecting pollutant sources and pathways: High-frequency automated online monitoring in a small rural French/German transborder catchment. *J. Environ. Manage.* 290, 112619. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112619>
- Ministerio para la transición ecológica y el reto Demográfico, M., 2020. Informe de seguimiento de la directiva 91/676/CEE contaminación del agua por nitratos utilizados en la agricultura.
- Mirauda, D., Caniani, D., Colucci, M.T., Ostoich, M., 2021. Assessing the fluvial system resilience of the river Bacchiglione to point sources of pollution in Northeast Italy: a novel Water Resilience Index (WRI) approach. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 36775–36792. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13157-5>
- Mishra, A., Alnahit, A., Campbell, B., 2021. Impact of land uses, drought, flood, wildfire, and cascading events on water quality and microbial communities: A review and analysis. *J. Hydrol.* 596, 125707. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125707>
- Mitsch, W.J., Day, J.W., Gilliam, J.W., Groffman, P.M., Hey, D.L., Randall, G.W., Wang, N., 2001. Reducing nitrogen loading to the gulf of Mexico from the Mississippi River Basin: Strategies to counter a persistent ecological problem. *Bioscience* 51, 373–388. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2001\)051\[0373:RNLTG\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2001)051[0373:RNLTG]2.0.CO;2)
- MMA, 2008. Instrucción de Planificación Hidrológica 75–85.
- Moriasi, D., Arnold, J., Van Liew, M., Bingner, R., Harmel, R., Veith, T., 2007. Model evaluation. *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.* 39, 227–234. <https://doi.org/10.1234/590>
- Morris, L., Colombo, V., Hassell, K., Kellar, C., Leahy, P., Long, S.M., Myers, J.H., Pettigrove, V., 2017. Municipal wastewater effluent licensing: A global perspective and recommendations for best practice. *Sci. Total Environ.* 580, 1327–1339. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.096>
- Mosley, L.M., 2015. Drought impacts on the water quality of freshwater systems; review and integration. *Earth-Science Rev.* 140, 203–214.

<https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.010>

- MPR, Ministerio de la presidencia, relaciones con las cortes y memoria democrática, 2022. Real Decreto 47/2022 de 18 enero, sobre protección de las aguas contra la contaminación difusa producida por los nitratos procedentes de las fuentes agrarias, Boe-a-2022-860.
- Munné, A., Prat, N., Solà, C., Bonada, N., Rieradevall, M., 2003. A simple field method for assessing the ecological quality of riparian habitat in rivers and streams : QBR index. *Aquat. Conserv Mar. Freshw. Ecosyst* 163, 147–163. <https://doi.org/10.1002/aqc.529>
- Najah Ahmed, A., Binti Othman, F., Abdulmohsin Afan, H., Khaleel Ibrahim, R., Ming Fai, C., Shabbir Hossain, M., Ehteram, M., Elshafie, A., 2019. Machine learning methods for better water quality prediction. *J. Hydrol.* 578. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124084>
- Nan, X., Lavrnić, S., Toscano, A., 2020. Potential of constructed wetland treatment systems for agricultural wastewater reuse under the EU framework. *J. Environ. Manage.* 275. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111219>
- Nasir, N., Kansal, A., Alshaltone, O., Barneih, F., Sameer, M., Shanableh, A., Al-shamma, A., 2022. Journal of Water Process Engineering Water quality classification using machine learning algorithms. *J. Water Process Eng.* 48, 102920. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102920>
- Neal, C., Robinson, M., Reynolds, B., Neal, M., Rowland, P., Grant, S., Norris, D., Williams, B., Sleep, D., Lawlor, A., 2010. Hydrology and water quality of the headwaters of the River Severn: Stream acidity recovery and interactions with plantation forestry under an improving pollution climate. *Sci. Total Environ.* 408, 5035–5051. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.047>
- Nikolaidis, N.P., Phillips, G., Poikane, S., Várбірó, G., Bouraoui, F., Malagó, A., Lilli, M., 2022. River and lake nutrient targets that support ecological status: European scale gap analysis and strategies for the implementation of the Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 813. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151898>
- Niswonger, R.G., Panday, S., Ibaraki, M., 2005. MODFLOW-NWT , A Newton Formulation for MODFLOW-2005.
- Nourani, V., Andalib, G., Dąbrowska, D., 2017. Conjunction of wavelet transform and SOM-mutual information data pre-processing approach for AI-based Multi-Station nitrate modeling of watersheds. *J. Hydrol.* 548, 170–183. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.03.002>
- Oduor, B.O., Campo-Bescós, M.Á., Lana-Renault, N., Casali, J., 2023. Effects of climate change on streamflow and nitrate pollution in an agricultural Mediterranean watershed in Northern Spain. *Agric. Water Manag.* 285, 0–11. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2023.108378>
- Oehler, F., Elliott, A.H., 2011. Science of the Total Environment Predicting stream N and P concentrations from loads and catchment characteristics at regional scale : A concentration ratio method. *Sci. Total Environ.* 409, 5392–5402. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.025>
- Ortega-gómez, T., Pérez-martín, M.A., Estrela, T., 2018. Improvement of the drought indicators system in the Júcar River 611, 276–290. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.250>
- Ortega-Reig, M., Sanchis-Ibor, C., Palau-Salvador, G., García-Mollá, M., Avellá-Reus, L., 2017. Institutional and management implications of drip irrigation introduction in collective irrigation systems in Spain. *Agric. Water Manag.* 187, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2017.03.009>

- Panagopoulos, Y., Georgiou, E., Grammatikogiannis, A., Polizoi, E., Mimikou, M., 2008. Impacts of Human Interaction on the Sediment Transport Processes in the Arachtos River Basin, Western Greece. *Eur. Water* 21, 3–15.
- Panagopoulos, Y., Makropoulos, C., Mimikou, M., 2011. Diffuse Surface Water Pollution: Driving Factors for Different Geoclimatic Regions. *Water Resour. Manag.* 25, 3635–3660. <https://doi.org/10.1007/s11269-011-9874-2>
- Pang, S., Wang, X., Melching, C.S., Guo, H., Li, W., 2022. Identification of multilevel priority management areas for diffuse pollutants based on streamflow continuity in a water-deficient watershed. *J. Clean. Prod.* 351, 131322. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131322>
- Pang, X., Gao, Y., Guan, M., 2023. Linking downstream river water quality to urbanization signatures in subtropical climate. *Sci. Total Environ.* 870, 161902. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161902>
- Parajuli, P.B., Risal, A., 2021. Evaluation of climate change on streamflow, sediment, and nutrient load at watershed scale. *Climate* 9. <https://doi.org/10.3390/cli9110165>
- Pardo-Igúzquiza, E., Collados-Lara, A.J., Pulido-Velazquez, D., 2019. Potential future impact of climate change on recharge in the Sierra de las Nieves (southern Spain) high-relief karst aquifer using regional climate models and statistical corrections. *Environ. Earth Sci.* 78, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8594-4>
- Paredes-Arquiola, J., 2021. Manual técnico del modelo respuesta rápida del estado ambiental (R2EA) de masas de agua superficiales continentales.
- Paredes-Arquiola, J., Andreu-Álvarez, J., Martín-Monerris, M., Solera, A., 2010. Water Quantity and Quality Models Applied to the Júcar River Basin, Spain. *Water Resour. Manag.* 24, 2759–2779. <https://doi.org/10.1007/s11269-010-9578-z>
- Paredes, I., Otero, N., Soler, A., Green, A.J., Soto, D.X., 2020. Agricultural and urban delivered nitrate pollution input to Mediterranean temporary freshwaters. *Agric. Ecosyst. Environ.* 294, 106859. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.106859>
- Park, S.S., Lee, Y.S., 2002. A water quality modeling study of the Nakdong River, Korea. *Ecol. Modell.* 152, 65–75. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(01\)00489-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(01)00489-6)
- Paz, J.M.D., Delgado, J.A., Ramos, C., Shaffer, M.J., Barbarick, K.K., 2009. Use of a new GIS nitrogen index assessment tool for evaluation of nitrate leaching across a Mediterranean region. *J. Hydrol.* 365, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.11.022>
- Peiró-Signes, Á., Segarra-Oña, M., Trull-Domínguez, Ó., Sánchez-Planelles, J., 2022. Exposing the ideal combination of endogenous–exogenous drivers for companies’ ecoinnovative orientation: Results from machine-learning methods. *Socioecon. Plann. Sci.* 79. <https://doi.org/10.1016/j.seps.2021.101145>
- Peña-Guerrero, M., Nauditt, A., Ribbe, L., Meza, F., 2020. Drought impacts on water quality and potential implications for agricultural production in the Maipo River Basin, Central Chile. *Hydrol. Sci. J.* 65. <https://doi.org/10.1080/02626667.2020.1711911>
- Peral García, C., Navascués Fernández-Victorio, B., Ramos Calzado, P., 2021. Serie de precipitación diaria en rejilla con fines climáticos. Ser. precipitación diaria en rejilla con fines climáticos. <https://doi.org/10.31978/014-17-009-5>
- Pérez-Martín, M. ángel, Vicent-Pastor, P., Miñana-Albanell, C., Estrela-Segrelles, C., 2022.

- Climate Change Adaptation Plan in the Júcar River Basin District, Spain 3219–3226. <https://doi.org/10.3850/IAHR-39WC2521711920221668>
- Pérez-Martín, M.Á., Benedito-Castillo, S., 2023. Fertigation to recover nitrate-polluted aquifer and improve a long time eutrophicated lake, Spain. *Sci. Total Environ.* 894, 165020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165020>
- Pérez-Martín, M.A., Estrela, T., Andreu, J., Ferrer, J., 2014. Modeling water resources and river-aquifer interaction in the Júcar River Basin, Spain. *Water Resour. Manag.* 28, 4337–4358. <https://doi.org/10.1007/s11269-014-0755-3>
- Pérez-Martín, M.A., Estrela, T., del-Amo, P., 2016. Measures required to reach the nitrate objectives in groundwater based on a long-term nitrate model for large river basins (Júcar, Spain). *Sci. Total Environ.* 566–567, 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.206>
- Pérez Martín, M.Á., Estrela Segrelles, C., 2022. Plan de Adaptación al Cambio Climático de la Demarcación del Júcar.
- Petersen, R.J., Blicher-Mathiesen, G., Rolighed, J., Andersen, H.E., Kronvang, B., 2021. Three decades of regulation of agricultural nitrogen losses: Experiences from the Danish Agricultural Monitoring Program. *Sci. Total Environ.* 787, 147619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147619>
- Poikane, S., Kelly, M.G., Salas, F., Pitt, J., Jarvie, H.P., Claussen, U., Leujak, W., Lyche, A., Teixeira, H., Phillips, G., 2019a. Science of the Total Environment Nutrient criteria for surface waters under the European Water Framework Directive : Current state-of-the-art , challenges and future outlook. *Sci. Total Environ.* 695, 133888. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133888>
- Poikane, S., Kelly, M.G., Salas, F., Pitt, J., Jarvie, H.P., Claussen, U., Leujak, W., Lyche, A., Teixeira, H., Phillips, G., 2019b. Nutrient criteria for surface waters under the European Water Framework Directive : Current state-of-the-art , challenges and future outlook. *Sci. Total Environ.* 695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133888>
- Poikane, S., Várбірó, G., Kelly, M.G., Birk, S., Phillips, G., 2021. Estimating river nutrient concentrations consistent with good ecological condition: More stringent nutrient thresholds needed. *Ecol. Indic.* 121. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.107017>
- Pokhrel, Y., Felfelani, F., Satoh, Y., Boulange, J., Burek, P., Gädeke, A., Gerten, D., Gosling, S.N., Grillakis, M., Gudmundsson, L., Hanasaki, N., Kim, H., Koutroulis, A., Liu, J., Papadimitriou, L., Schewe, J., Müller Schmied, H., Stacke, T., Telteu, C.E., Thiery, W., Veldkamp, T., Zhao, F., Wada, Y., 2021. Global terrestrial water storage and drought severity under climate change. *Nat. Clim. Chang.* 11, 226–233. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-00972-w>
- Puczko, K., Jekatierynczuk-Rudczyk, E., 2020. Extreme Hydro-Meteorological Events Influence to Water Quality of Small Rivers in Urban Area: A Case Study in Northeast Poland. *Sci. Rep.* 10, 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67190-4>
- Qiu, J., Shen, Z., Xie, H., 2023. Drought impacts on hydrology and water quality under climate change. *Sci. Total Environ.* 858, 159854. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159854>
- Radini, S., González-Camejo, J., Andreola, C., Eusebi, A.L., Fatone, F., 2023. Risk management and digitalisation to overcome barriers for safe reuse of urban wastewater for irrigation – A review based on European practice. *J. Water Process Eng.* 53. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103690>

- Rafiei, V., Nejadhashemi, A.P., Mushtaq, S., Bailey, R.T., An-vo, D., 2022. Groundwater-surface water interactions at wetland interface : Advancement in catchment system modeling. *Environ. Model. Softw.* 152, 105407. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2022.105407>
- Räisänen, J., Rätty, O., 2013. Projections of daily mean temperature variability in the future: Cross-validation tests with ENSEMBLES regional climate simulations. *Clim. Dyn.* 41, 1553–1568. <https://doi.org/10.1007/S00382-012-1515-9/FIGURES/13>
- Ramos, C., Agut, A., Lidón, A.L., 2002. Nitrate leaching in important crops of the Valencian Community region (Spain). *Environ. Pollut.* 118, 215–223. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00314-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00314-1)
- Ramprasad, C., Smith, C.S., Memon, F.A., Philip, L., 2017. Removal of chemical and microbial contaminants from greywater using a novel constructed wetland: GROW. *Ecol. Eng.* 106, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.05.022>
- Raelison, O.D., Valenca, R., Lee, A., Karim, S., Webster, J.P., Poulin, B.A., Mohanty, S.K., 2023. Wildfire impacts on surface water quality parameters: Cause of data variability and reporting needs. *Environ. Pollut.* 317, 120713. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120713>
- Reading, L.P., Bajracharya, K., Wang, J., 2019. Simulating deep drainage and nitrate leaching on a regional scale: implications for groundwater management in an intensively irrigated area. *Irrig. Sci.* 37, 561–581. <https://doi.org/10.1007/s00271-019-00636-4>
- Rivadeneira Vera, J.F., Zambrano Mera, Y.E., Pérez-Martín, M.Á., 2020. Adapting water resources systems to climate change in tropical areas: Ecuadorian coast. *Sci. Total Environ.* 703, 135554. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135554>
- Rizzo, A., Sarti, C., Nardini, A., Conte, G., Masi, F., Pistocchi, A., 2023. Nature-based solutions for nutrient pollution control in European agricultural regions: A literature review. *Ecol. Eng.* 186, 106772. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2022.106772>
- Rodríguez-Galiano, V., Mendes, M.P., García-Soldado, M.J., Chica-Olmo, M., Ribeiro, L., 2014. Predictive modeling of groundwater nitrate pollution using Random Forest and multisource variables related to intrinsic and specific vulnerability: A case study in an agricultural setting (Southern Spain). *Sci. Total Environ.* 476–477, 189–206. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.001>
- Rodríguez-galiano, V.F., Luque-espinar, J.A., Chica-olmo, M., Mendes, M.P., 2018. Feature selection approaches for predictive modelling of groundwater nitrate pollution : An evaluation of filters , embedded and wrapper methods. *Sci. Total Environ.* 624, 661–672. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.152>
- Romero-Matos, J., Cánovas, C.R., Macías, F., Pérez-López, R., León, R., Millán-Becerro, R., Nieto, J.M., 2023. Wildfire effects on the hydrogeochemistry of a river severely polluted by acid mine drainage. *Water Res.* 233. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119791>
- Romero, E., Garnier, J., Billen, G., Peters, F., Lassaletta, L., 2016. Water management practices exacerbate nitrogen retention in Mediterranean catchments. *Sci. Total Environ.* 573, 420–432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.007>
- Romero, E., Garnier, J., Lassaletta, L., Billen, G., Le Gendre, R., Riou, P., Cugier, P., 2013. Large-scale patterns of river inputs in southwestern Europe: Seasonal and interannual variations and potential eutrophication effects at the coastal zone. *Biogeochemistry* 113, 481–505. <https://doi.org/10.1007/s10533-012-9778-0>

- Romero, I., Moragues, M., González del Río, J., Hermosilla, Z., Sánchez-Arcilla, A., Sierra, J.P., Möso, C., 2007. Nutrient Behavior in the Júcar Estuary and Plume. *J. Coast. Res.* 10047, 48–55. <https://doi.org/10.2112/1551-5036-47.sp1.48>
- Rotiroti, M., Sacchi, E., Caschetto, M., Zanotti, C., Fumagalli, L., Biasibetti, M., Bonomi, T., Leoni, B., 2023. Groundwater and surface water nitrate pollution in an intensively irrigated system : Sources , dynamics and adaptation to climate change. *J. Hydrol.* 623, 129868. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129868>
- Rust, A.J., Hogue, T.S., Saxe, S., McCray, J., 2018. Post-fire water-quality response in the western United States. *Int. J. Wildl. Fire* 27, 203–216. <https://doi.org/10.1071/WF17115>
- Sathya, R., Arasu, M.V., Al-Dhabi, N.A., Vijayaraghavan, P., Ilavenil, S., Rejiniemon, T.S., 2023. Towards sustainable wastewater treatment by biological methods – A challenges and advantages of recent technologies. *Urban Clim.* 47, 101378. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101378>
- Seidenfaden, I.K., Sonnenborg, T.O., Børgesen, C.D., Trolle, D., Olesen, J.E., Refsgaard, J.C., 2022. Impacts of land use, climate change and hydrological model structure on nitrate fluxes: Magnitudes and uncertainties. *Sci. Total Environ.* 830. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154671>
- Serpa, D., Nunes, J.P., Keizer, J.J., Abrantes, N., 2017. Impacts of climate and land use changes on the water quality of a small Mediterranean catchment with intensive viticulture. *Environ. Pollut.* 224, 454–465. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.026>
- Serrano, M.A., Cobos, M., Magaña, P.J., Díez-Minguito, M., 2020. Sensitivity of Iberian estuaries to changes in sea water temperature, salinity, river flow, mean sea level, and tidal amplitudes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 236. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106624>
- Shahhosseini, M., Martínez-Feria, R.A., Hu, G., Archontoulis, S. V., 2019. Maize yield and nitrate loss prediction with machine learning algorithms. *Environ. Res. Lett.* 14. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab5268>
- Shehata, N., Egirani, D., Olabi, A.G., Inayat, A., Abdelkareem, M.A., Chae, K.J., Sayed, E.T., 2023. Membrane-based water and wastewater treatment technologies: Issues, current trends, challenges, and role in achieving sustainable development goals, and circular economy. *Chemosphere* 320. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137993>
- Shi, Z., Qin, S., Zhang, C., Chiu, Y., Zhang, L., 2020. The Impacts of Water Pollution Emissions on Public Health in 30 Provinces of China. *Healthcare* 8, 119. <https://doi.org/10.3390/healthcare8020119>
- Sieling, K., Kage, H., 2006. N balance as an indicator of N leaching in an oilseed rape – winter wheat – winter barley rotation 115, 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.01.011>
- Singh, B., Craswell, E., 2021. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water : an increasingly pervasive global problem. *SN Appl. Sci.* 3, 1–24. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04521-8>
- Singh, S., Anil, A.G., Kumar, V., Kapoor, D., Subramanian, S., Singh, J., Ramamurthy, P.C., 2022a. Nitrates in the environment: A critical review of their distribution, sensing techniques, ecological effects and remediation. *Chemosphere* 287, 131996. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131996>
- Singh, S., Anil, A.G., Kumar, V., Kapoor, D., Subramanian, S., Singh, J., Ramamurthy, P.C., 2022b. Nitrates in the environment : A critical review of their distribution , sensing techniques ,

- ecological effects and remediation. *Chemosphere* 287, 131996. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131996>
- Singha, S., Pasupuleti, S., Singha, S.S., Singh, R., Kumar, S., 2021. Prediction of groundwater quality using efficient machine learning technique. *Chemosphere* 276, 130265. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130265>
- Sinha, E., Michalak, A.M., Balaji, V., 2017. Eutrophication will increase during the 21st century as a result of precipitation changes. *Science* (80-.). 357, 1–5. <https://doi.org/10.1126/science.aan2409>
- Sinha, E., Michalak, A.M., Calvin, K. V., Lawrence, P.J., 2019. Societal decisions about climate mitigation will have dramatic impacts on eutrophication in the 21 st century. *Nat. Commun.* 10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08884-w>
- Slater, L., Villarini, G., Archfield, S., Faulkner, D., Lamb, R., Khouakhi, A., Yin, J., 2021. Global Changes in 20-Year, 50-Year, and 100-Year River Floods. *Geophys. Res. Lett.* 48, 1–10. <https://doi.org/10.1029/2020GL091824>
- Smith, H.G., Sheridan, G.J., Lane, P.N.J., Nyman, P., Haydon, S., 2011. Wildfire effects on water quality in forest catchments: A review with implications for water supply. *J. Hydrol.* 396, 170–192. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.10.043>
- Smol, M., Adam, C., Preisner, M., 2020. Circular economy model framework in the European water and wastewater sector. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 22, 682–697. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00960-z>
- Sokolova, M., Lapalme, G., 2009. A systematic analysis of performance measures for classification tasks. *Inf. Process. Manag.* 45, 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.ipm.2009.03.002>
- Suárez-Almiñana, S., Paredes-Arquiola, J., Andreu, J., Solera, A., 2021. Climate change effect on water quality in the Júcar River Basin. *Ing. del Agua* 25, 75–95. <https://doi.org/10.4995/la.2021.14644>
- Sun, S., Zhang, J., Cai, C., Cai, Z., Li, X., Wang, R., 2020. Coupling of non-point source pollution and soil characteristics covered by *Phyllostachys edulis* stands in hilly water source area. *J. Environ. Manage.* 268, 110657. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.110657>
- Tallaksen, L., Van Lanen, H., Hisdal, H., 2004. *Hydrological Drought: Processes and Estimation Methods for Streamflow and ...* - Google Libros. Elsevier B.V., Amsterdam.
- Tan, X., Zhang, Q., Burford, M.A., Sheldon, F., Bunn, S.E., 2017. Benthic Diatom Based Indices for Water Quality Assessment in Two Subtropical Streams. *Front. Microbiol.* 8601file:///C:/Users/A315-21-99M2/Documents/Articulo Artif. Intell. Intell. 8. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00601>
- Tavakoly, A.A., Habets, F., Saleh, F., Yang, Z.L., Bourgeois, C., Maidment, D.R., 2019. An integrated framework to model nitrate contaminants with interactions of agriculture, groundwater, and surface water at regional scales: The STICS–EauDyssée coupled models applied over the Seine River Basin. *J. Hydrol.* 568, 943–958. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.11.061>
- Temino-Boes, R., García-Bartual, R., Romero, I., Romero-Lopez, R., 2021. Future trends of dissolved inorganic nitrogen concentrations in Northwestern Mediterranean coastal waters under climate change. *J. Environ. Manage.* 282, 111739. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111739>

- Teng, Y., Hu, B., Zheng, J., Wang, J., Zhai, Y., Zhu, C., 2018. Water quality responses to the interaction between surface water and groundwater along the Songhua River, NE China. *Hydrogeol. J.* 26, 1591–1607. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1738-x>
- TetraTech Inc., 2018. Assessment of surface water model maintenance and support status 61, Contract Number #EP-C-14–016.
- Thornhill, I., Ho, J.G., Zhang, Y., Li, H., Ho, K.C., Miguel-Chinchilla, L., Loiselle, S.A., 2017. Prioritising local action for water quality improvement using citizen science; a study across three major metropolitan areas of China. *Sci. Total Environ.* 584–585, 1268–1281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.200>
- Tomperi, J., Koivuranta, E., Leiviskä, K., 2017. Journal of Water Process Engineering Predicting the effluent quality of an industrial wastewater treatment plant by way of optical monitoring. *J. Water Process Eng.* 16, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.02.004>
- Tong, S.T.Y., Sun, Y., Ranatunga, T., He, J., Yang, Y.J., 2012. Predicting plausible impacts of sets of climate and land use change scenarios on water resources. *Appl. Geogr.* 32, 477–489. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOG.2011.06.014>
- Trang, N.T.T., Shrestha, S., Shrestha, M., Datta, A., Kawasaki, A., 2017. Evaluating the impacts of climate and land-use change on the hydrology and nutrient yield in a transboundary river basin: A case study in the 3S River Basin (Sekong, Sesan, and Srepok). *Sci. Total Environ.* 576, 586–598. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.138>
- Tyralis, H., Papacharalampous, G., Langousis, A., 2019. A Brief Review of Random Forests for Water Scientists and Practitioners and Their Recent History in Water Resources. *Water (Switzerland)*.
- Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., Lewis, K.A., 2021. A broad-scale spatial analysis of the environmental benefits of fertiliser closed periods implemented under the Nitrates Directive in Europe. *J. Environ. Manage.* 299, 113674. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113674>
- Uclés, J., 2016. Evaluación de la calidad del agua en la cuenca del río Ebro mediante técnicas de modelación a gran escala y propuesta de medidas de corrección.
- Vagheei, H., Laini, A., Vezza, P., Palau-Salvador, G., Boano, F., 2023. Climate change impact on the ecological status of rivers: The case of Albaida Valley (SE Spain). *Sci. Total Environ.* 893. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164645>
- Valerio, C., Stefano, L. De, Martínez-muñoz, G., Garrido, A., 2021. Science of the Total Environment A machine learning model to assess the ecosystem response to water policy measures in the Tagus River Basin (Spain). *Sci. Total Environ.* 750, 141252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141252>
- Van Loon, A.F., 2015a. Hydrological drought explained. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 2, 359–392. <https://doi.org/10.1002/WAT2.1085>
- Van Loon, A.F., 2015b. Hydrological drought explained. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 2, 359–392. <https://doi.org/10.1002/WAT2.1085>
- Van Rossum, G., 1999. Python/C API Reference Manual.
- Vázquez, S., 2017. Mejoras de la componente Subterránea y la relación río-acuífero del modelo PATRICAL en el ámbito de la Confederación Hidrográfica del Júcar.

<http://www.mendeley.com/research/trabajo-fin-grado-3/> 2014–2015.

- Venkataraju, A., Arumugam, D., Stepan, C., Kiran, R., Peters, T., 2023. A review of machine learning techniques for identifying weeds in corn. *Smart Agric. Technol.* 3, 100102. <https://doi.org/10.1016/j.atech.2022.100102>
- Vergara, J.R., Estévez, P.A., 2014. A review of feature selection methods based on mutual information. *Neural Comput. Appl.* 24, 175–186. <https://doi.org/10.1007/s00521-013-1368-0>
- Vigiak, O., Udías, A., Grizzetti, B., Zanni, M., Aloe, A., Weiss, F., Hristov, J., Bisselink, B., de Roo, A., Pistocchi, A., 2023. Recent regional changes in nutrient fluxes of European surface waters. *Sci. Total Environ.* 858. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160063>
- Vigiak, O., Udias, A., Pistocchi, A., Zanni, M., Aloe, A., Grizzetti, B., 2021. Probability maps of anthropogenic impacts affecting ecological status in European rivers. *Ecol. Indic.* 126, 107684. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107684>
- Vystavna, Y., Paule-Mercado, M.C., Schmidt, S.I., Hejzlar, J., Porcal, P., Matiatos, I., 2023. Nutrient dynamics in temperate European catchments of different land use under changing climate. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 45, 101288. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101288>
- Wang, S., Wang, A., Yang, D., Gu, Y., Tang, L., Sun, X., 2023. Understanding the spatiotemporal variability in nonpoint source nutrient loads and its effect on water quality in the upper Xin'an river basin, Eastern China. *J. Hydrol.* 621, 129582. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129582>
- Wang, X., Liu, X., Wang, L., Yang, J., Wan, X., Liang, T., 2022. A holistic assessment of spatiotemporal variation, driving factors, and risks influencing river water quality in the northeastern Qinghai-Tibet Plateau. *Sci. Total Environ.* 100061. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157942>
- Whitehead, P.G., Jin, L., Bussi, G., Voepel, H.E., Darby, S.E., Vasilopoulos, G., Manley, R., Rodda, H., Hutton, C., Hackney, C., Tri, V.P.D., Hung, N.N., 2019. Water quality modelling of the Mekong River basin: Climate change and socioeconomics drive flow and nutrient flux changes to the Mekong Delta. *Sci. Total Environ.* 673, 218–229. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.315>
- Whitehead, P.G., Wade, A.J., Butterfield, D., 2009. Potential impacts of climate change on water quality and ecology in six UK Rivers. *Hydrol. Res.* 40, 113–122. <https://doi.org/10.2166/nh.2009.078>
- Wiering, M., Liefferink, D., Boezeman, D., Kaufmann, M., Crabbé, A., Kurstjens, N., 2020. The wicked problem the water framework directive cannot solve. The governance approach in dealing with pollution of nutrients in surface water in the Netherlands, Flanders, Lower Saxony, Denmark and Ireland. *Water (Switzerland)* 12. <https://doi.org/10.3390/W12051240>
- Wilks, D., 2007. *Statistical methods in the atmospheric sciences, Meteorological Applications.* <https://doi.org/10.1002/met.16>
- Worqlul, A.W., Ayana, E.K., Yen, H., Jeong, J., MacAlister, C., Taylor, R., Gerik, T.J., Steenhuis, T.S., 2018. Evaluating hydrologic responses to soil characteristics using SWAT model in a paired-watersheds in the Upper Blue Nile Basin. *Catena* 163, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.12.040>

- Wu, R., Painumkal, J.T., Volk, J.M., Liu, S., 2017. Parameter Estimation of Nonlinear Nitrate Prediction Model Using Genetic Algorithm 1893–1899.
- Wuijts, S., Claessens, J., Farrow, L., Doody, D.G., Klages, S., Christophoridis, C., Cvejić, R., Glavan, M., Nesheim, I., Platjouw, F., Wright, I., Rowbottom, J., Graversgaard, M., van den Brink, C., Leitão, I., Ferreira, A., Boekhold, S., 2021. Protection of drinking water resources from agricultural pressures: Effectiveness of EU regulations in the context of local realities. *J. Environ. Manage.* 287. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112270>
- Xiao, J., Jin, Z., Wang, J., 2014. Assessment of the hydrogeochemistry and groundwater quality of the tarim river basin in an extreme arid region, NW China. *Environ. Manage.* 53, 135–146. <https://doi.org/10.1007/s00267-013-0198-2>
- Yan, T., Zhang, P., Feng, Q., Khoshnevisan, B., Sun, Q., Shi, H., 2023. Long-term variations in external phosphorus inputs and riverine phosphorus export in a typical arid and semiarid irrigation watershed. *J. Environ. Manage.* 342, 118065. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118065>
- Yin, S., Gao, G., Li, Y., Xu, Y.J., Turner, R.E., Ran, L., Wang, X., Fu, B., 2023. Long-term trends of streamflow, sediment load and nutrient fluxes from the Mississippi River Basin: Impacts of climate change and human activities. *J. Hydrol.* 616. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128822>
- Yuan, L., Sinshaw, T., Forshay, K.J., 2020. Review of Watershed-Scale Water Quality and Nonpoint Source Pollution Models. *Geosci.* 1–33.
- Yuan, W., Liu, Q., Song, S., Lu, Y., Yang, S., Fang, Z., Shi, Z., 2023. A climate-water quality assessment framework for quantifying the contributions of climate change and human activities to water quality variations. *J. Environ. Manage.* 333. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117441>
- Zamani Joharestani, M., Cao, C., Ni, X., Bashir, B., Talebiesfandarani, S., 2019. PM2.5 Prediction Based on Random Forest, XGBoost, and Deep Learning Using Multisource Remote Sensing Data Mehdi 6425–6432.
- Zhang, S., Hou, X., Wu, C., Zhang, C., 2020. Impacts of climate and planting structure changes on watershed runoff and nitrogen and phosphorus loss. *Sci. Total Environ.* 706, 134489. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134489>
- Zhong, L., Hu, L., Zhou, H., 2019. Deep learning based multi-temporal crop classification. *Remote Sens. Environ.* 221, 430–443. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2018.11.032>
- Zhou, X., Jomaa, S., Yang, X., Merz, R., Wang, Y., Rode, M., 2022. Exploring the relations between sequential droughts and stream nitrogen dynamics in central Germany through catchment-scale mechanistic modelling. *J. Hydrol.* 614, 128615. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128615>
- Zhu, M., Wang, J., Yang, X., Zhang, Y., Zhang, L., Ren, H., Wu, B., Ye, L., 2022a. A review of the application of machine learning in water quality evaluation. *Eco-Environment Heal.* 1, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.06.001>
- Zhu, M., Wang, J., Yang, X., Zhang, Y., Zhang, L., Ren, H., Wu, B., Ye, L., 2022b. A review of the application of machine learning in water quality evaluation. *Eco-Environment Heal.* 1, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.06.001>
- Zou, X.-Y., Peng, X.-Y., Zhao, X.-X., Chang, C.-P., 2022. The impact of extreme weather events on water quality: international evidence. *Nat. Hazards* 115. <https://doi.org/10.1007/s11069->

022-05548-9

Zufiaurre, R., Martín-Ramos, P., Cuchí, J.A., 2019. Nitrates in groundwater of small shallow aquifers in the western side of Hoya de Huesca (NE Spain). *Agronomy* 10. <https://doi.org/10.3390/agronomy10010022>

4 Artículo 3. Modelos de aprendizaje automático para predecir la concentración de nitratos en una cuenca fluvial

4.1 Resumen

En la tarea de preservar la calidad del agua y la salud ambiental, la predicción de las concentraciones de nitrato en las masas de agua superficiales es de vital importancia. El nitrato, un factor ambiental crítico, desempeña un papel fundamental en la producción de alimentos, la gestión de los recursos hídricos y el equilibrio ecológico. Sin embargo, los elevados niveles de nitrato, a menudo derivados de fuentes de contaminación difusa, suponen amenazas significativas tanto para los ecosistemas acuáticos como para el bienestar humano. Este estudio abarca la predicción de la concentración de nitratos en la cuenca del río Júcar, en España. Esta investigación emplea algoritmos de inteligencia artificial (IA) y las técnicas de selección de características para mejorar la precisión predictiva de la concentración de nitratos.

Tradicionalmente, la evaluación de las concentraciones de nitratos se basa en gran medida en modelos numéricos, que proporcionan información sobre los procesos que rigen su transporte. Sin embargo, estos modelos suelen quedarse cortos al simplificar en exceso escenarios complejos. Los recientes avances en tecnologías de inteligencia artificial, en particular algoritmos como Random Forest (RF) y eXtreme Gradient Boosting (XGBoost), han sido aplicados en estudios hidrológicos y de calidad del agua obteniendo buenos resultados. Los algoritmos de IA pueden eficientemente resolver problemas complejos con relaciones no lineales, ya que aprenden de la serie histórica de datos y no requieren reglas predefinidas basadas en criterios de expertos. A pesar de la amplia aplicación de los algoritmos de IA en diversos procesos ambientales, su utilización en la predicción de concentraciones de nitratos en aguas superficiales es limitada, especialmente en el contexto de la cuenca del río Júcar.

Los objetivos de este estudio incluyen la clasificación de grupos de variables mediante el uso de herramientas de selección de características, la aplicación de los algoritmos RF y XGBoost a los grupos seleccionados, la identificación del modelo de predicción óptimo y la selección de las características más influyentes entre diversas variables. El uso de indicadores ecológicos y de la relación entre río y acuífero se incluyeron dentro de las variables para determinar la concentración de nitratos. Esto tiene especial importancia en regiones marcadas por una amplia conectividad río-acuífero, como la cuenca del Júcar.

La metodología comienza con la compilación de una gran cantidad de datos que incluye 19 parámetros entre los que se encuentran variables climáticas, hidrológicas, hidrogeológicas, ecológicas, de calidad del agua y antropogénicas. Los algoritmos RF y XGBoost sirven como base para la creación de modelos predictivos. Paralelamente, se utilizan técnicas de selección de características, como la correlación de Pearson, la información mutua (MI) y el algoritmo BorutaShap, para identificar las variables más importantes y optimizar las combinaciones de entrada para los modelos. Las variables seleccionadas y el esquema metodológico se muestran en la figura 13.

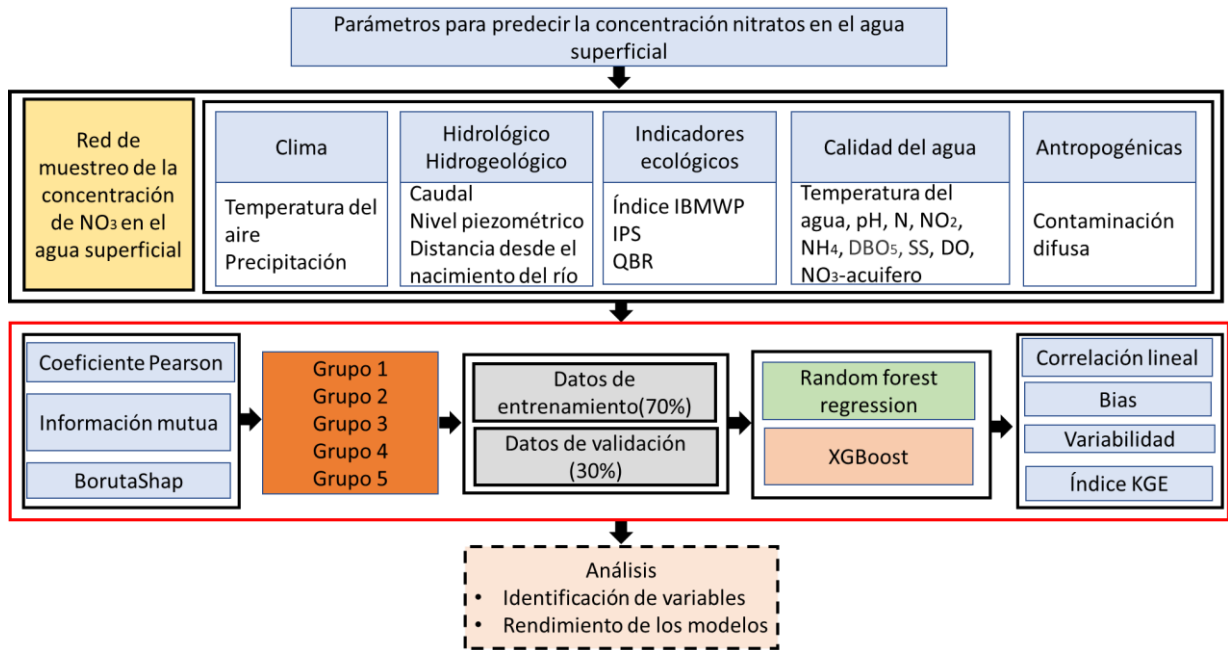


Figura 13.. Esquema metodológico para la determinación de la concentración de nitratos usando modelos de inteligencia artificial y métodos de selección de características. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2022b)

Los resultados destacan la importancia de las variables seleccionadas con MI y BorutaShap, como las entradas más informativas de la concentración de nitratos para los algoritmos RF y XGBoost. Esta combinación óptima de variables de entrada demuestra su eficacia al producir altos coeficientes de correlación, mitigar los sesgos de predicción (en el caso de RF) y minimizar la variabilidad en las predicciones de nitratos. El nitrógeno es el elemento más influyente en el proceso de modelización de acuerdo a la clasificación de variables importantes de los modelos. Este resultado corrobora los resultados de los métodos de selección de características, subrayando la importancia primordial del nitrógeno en la conformación de las concentraciones de nitrato. Otras variables fundamentales son la distancia desde el nacimiento del río, el nitrato en las aguas subterráneas, las precipitaciones, el nivel piezométrico, el pH y el fósforo total. Estas variables contribuyen colectivamente a la dinámica de distribución del nitrato en las aguas superficiales de la DHJ.

En resumen, este estudio subraya el potencial de los algoritmos de IA para mejorar las predicciones de concentración de nitratos y proporciona información muy valiosa para la gestión de la calidad del agua no sólo en la cuenca del río Júcar, sino también en regiones análogas de todo el mundo. Al integrar técnicas de IA con amplios conjuntos de datos, esta investigación prepara el camino para la aplicación de nuevas técnicas en la búsqueda de una gestión más eficaz y sostenible de los recursos hídricos ante los crecientes problemas de contaminación por nitratos.

A continuación, se presenta la versión de autor del siguiente artículo, con el permiso de todos los coautores:

Dorado-Guerra, D.Y., Corzo-Pérez, G., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., 2022. Machine learning models to predict nitrate concentration in a river basin. Environ. Res. Commun. 4. <https://doi.org/10.1088/2515-7620/acabb7>

4.2 Machine learning models to predict nitrate concentration in a river basin (versión de autor)

Diana Yaritza Dorado-Guerra¹, Gerald Corzo-Pérez², Javier Paredes-Arquiola¹, Miguel Ángel Pérez-Martín¹

¹ Research Institute of Water and Environmental Engineering (IIAMA), Universitat Politècnica de València, Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

² UNESCO-IHE Institute for Water Education, P.O. Box 3015, 2601DA Delft, the Netherlands

E-mail: diadogue@doctor.upv.es

Abstract

Aquifer-stream interactions affect the water quality in Mediterranean areas; therefore, the coupling of surface water and groundwater models is generally used to solve water-planning and pollution problems in river basins. However, their use is limited because model inputs and outputs are not spatially and temporally linked, and the data update and fitting are laborious tasks. Machine learning models have shown great potential in water quality simulation, as they can identify the statistical relationship between input and output data without the explicit requirement of knowing the physical processes. This allows the ecological, hydrological, and environmental variables that influence water quality to be analysed with a holistic approach. In this research, feature selection (FS) methods and algorithms of artificial intelligence—random forest (RF) and eXtreme Gradient Boosting (XGBoost) trees—are used to simulate nitrate concentration and determine the main drivers related to nitrate pollution in Mediterranean streams. The developed models included 19 inputs and sampling of nitrate concentration in 159 surface water quality-gauging stations as explanatory variables. The models were trained on 70 percent data, with 30 percent used to validate the predictions. Results showed that the combination of FS method with local knowledge about the dataset is the best option to improve the model's performance, while RF and XGBoost simulate the nitrate concentration with high performance ($r=0.93$ and $r=0.92$, respectively). The final ranking, based on the relative importance of the variables in the RF and XGBoost models, showed that, regarding nitrogen and phosphorus concentration, the location explained 87 percent of the nitrate variability. RF and XGBoost predicted nitrate concentration in surface water with high accuracy without using conditions or parameters of entry and enabled the observation of different relationships between drivers. Thus, it is possible to identify and delimit zones with a spatial risk of pollution and approaches to implementing solutions.

Keywords: nitrate, random forest, eXtreme Gradient Boosting, gradient-boosted trees, feature selection, surface water bodies

1. Introduction

Nitrate is an important component in the environment. Its availability influences food supply, water and habitat quality, while toxic effects on stream biota and human health can occur with high concentrations of nitrate (Singh et al., 2022b). Its main source in Europe is diffuse pollution (Grinsven et al., 2015; Alcon et al., 2022), whereby nitrogen leaches when transformed

into nitrate form. The main issue, then, with nitrates is their mobility in soil, and the fact that they can persist in surface water (SW) and groundwater (GW) (Defterdarović et al., 2021), contributing to poor water quality and eutrophication (Pang et al., 2022). Currently, the ecological status of more than half the water bodies in the EU is assessed as poor (Poikane et al., 2019b), contrary to the requirements of the Water Framework Directive (WFD) and Nitrates Directive (Directive 91/676/EEC). Decreasing nitrate concentration is already a challenge in several areas of Europe (Grizzetti et al., 2021; Tzilivakis et al., 2021) with approximately 40 percent of water bodies in Spain assessed as having poor water quality (Ministerio para la transición ecológica y el reto Demográfico, 2020). A similar situation occurred in the Júcar River Basin (RB) (the fourth most populated region in Spain), where 61 percent of the 124 water bodies have been assigned poor quality status, according to the local hydrological plans (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022a).

The usual methods for the assessment of nitrate concentrations consist of numerical modelling of pollutant transport, which is an efficient tool for understanding the physical, chemical and biological processes of nitrate transport (Singh and Craswell, 2021). Complete reviews of models used in pollution estimation were conducted by Bouraoui and Grizzetti (2014) and Yuan et al. (2020); however, most models simulate rather simplified scenarios, such as a single soil type, and layered soil types in a two-dimensional vertical domain, or river–aquifer interactions are not represented. As a result of the above, the coupling of the two models PATRICAL (Pérez-Martín et al., 2014) and RREA (Paredes-Arquiola, 2021) was employed to simulate the nitrate concentration in the Júcar RB, with the combination of the models representing river-aquifer interactions, the hydrological cycle altered by humans, irrigation returns, and lateral transfer among aquifers. According to the result reported by Dorado-Guerra et al. (2021), this coupling found 58 percent of lineal correlation between simulated and observed nitrate concentration. The heterogeneity of the study area, availability of data, and complexity of integrated SW-GW modelling means other techniques are needed to improve the accuracy and computational cost of the nitrate concentration predictions.

Recently, artificial intelligence algorithms have been applied in hydrological studies of nitrate pollution with good results. These algorithms can efficiently solve complex non-linear problems, as they learn from the dataset and therefore do not require pre-defined rules based on expert criteria (Zhu et al., 2022a). Furthermore, artificial intelligence algorithms have been found to increase predictive performance across a wide range of environmental processes (Tyrallis et al., 2019). Presently, ensemble learning such as random forest (RF) and eXtreme Gradient Boosting (XGBoost) are widely adopted in water science; however, previous investigations indicated limited application of RF and XGBoost algorithms to predict SW nitrate concentrations (Zhu et al., 2022a). Furthermore, no such studies were found looking at the Júcar RB. RF's advantages include the ability to capture non-linear dependencies and interactions of variables, computational speed, parsimonious parameterisation, and the use of variable importance metrics (Tyrallis et al., 2019). Various studies have been conducted to predict nitrate distribution patterns in GW using the RF algorithm (Rodríguez-Galiano et al., 2014; Bao et al., 2022; He et al., 2022). According to Castrillo and López (2020), RF is suitable for representing the concentration of nutrients in either a rural or urban catchment. On the other hand, XGBoost can improve the model's robustness and running speed by introducing terms for regularisation, column sampling and the decision tree's ability to choose the split point (Ma et al., 2021; Gervasi et al., 2022). In applied water quality studies, XGBoost performed better against other algorithms such as LogitBoost, RF, AdaBoost, and support-vector machines (Izzuan et al., 2022; Garabaghi, 2022; Nasir et al., 2022; L. Li et al., 2022).

In terms of the prediction of nitrates, many factors have been reported in research studies as influential and playing a crucial role, including location, nitrogen, ammonium, phosphate, pH level, ambient and water temperature, dissolved oxygen, biological oxygen demand, suspended solids, and streamflow (Wu et al., 2017; Bagherzadeh et al., 2021). In order to select the most informative variables for dealing with the problem, feature selection (FS) methods need to be applied. FS removes irrelevant and noisy features while keeping those with minimum redundancy and maximum relevance to the target variable, and its application results in more cost-effective models and improves algorithm performance (Effrosynidis and Arampatzis, 2021). Although there are many FS methods, most studies use correlation methods only, such as Pearson's correlation. Therefore, a comparative assessment of the effect of FS on improving the accuracy of simulating nitrate concentration in surface water is still needed.

This study aims to investigate the effect of FS methods and two artificial intelligence algorithms in terms of enhancing the prediction performance of SW nitrate concentration in water bodies of the Júcar RB. The specific objectives of this paper are fourfold: 1. Defining groups of variables according to the FS result; 2. creating AI models using algorithms such as RF and XGBoost; 3. finding the best nitrate concentration forecasting model; and 4. finding the features that most influence nitrate concentration in the Júcar RB. A total of 19 features were adopted for application of FS methods and to construct the proposed models: air temperature (T_a), precipitation, distance from the river source (DRS), streamflow, piezometric level (PL), water temperature (T_w), pH level, nitrogen (N), nitrite (NO_2), ammonium (NH_4), biochemical oxygen demand over five days (BOD_5), suspended solids (SS), dissolved oxygen (DO), total phosphorus (TP), nitrate GW, the Specific Pollution Sensitivity Index (IPS, in Spanish), the Iberian Biological Monitoring Working Party (IBMWP), the quality riparian index (QBR, in Spanish), and load of diffuse pollution (DP). The novelty of this study is its inclusion of ecological indicators and the relationship between river and aquifer with the PL and nitrate in the GW. In areas with water scarcity and high river-aquifer connectivity, such as the Júcar RB, where conjunctive use of GW and SW is typical, the contribution of the GW component to SW pollution is important.

2. Material and methods

2.1 Case study

The Júcar RB is located within the Júcar River Basin District in the east of the Iberian Peninsula (Spain) on the Mediterranean side, with an area of 22,208 Km^2 (figure 1). The Júcar River has the largest catchment area and the greatest flow contribution of the Júcar RB District, with 36 surface water bodies and a length of 509 km on the main axis, which empties into the Mediterranean Sea. In the geomorphological context, the main characteristics of the basin can be grouped into two main zones: a mountainous interior, with peaks between 1,500 and 2,028 m, but which develops below 1,000 m and a second coastal zone, made up of coastal plains. This plain is an alluvial platform that provides nutrient-rich soil that supports most of the irrigated agricultural production, and is home to more than 80% of the basin's total population (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022b).

Average temperatures range from less than 10 °C inland to 18 °C in the coastal zone (figure 1). The climate varies from humid to semi-arid, with the presence of droughts and a concentration of approximately 42 percent of the annual rainfall in autumn on the coastal strip. The average annual rainfall is 504 mm/year, with a spatial range of 797 mm/year in the headwater, 368 mm/year in the midstream and 679 mm/year at the mouth of the river at the

Mediterranean Sea. The contribution to the main river network in the Júcar RB is 1245 Hm³/year with 23.9 Hm³/year discharging into the Mediterranean Sea. The great hydrological variability and the scarcity of resources in the basin has meant that, in order to meet the demand, especially for irrigation water, a large number of hydraulic infrastructures have been built with a total water storage capacity of 2,846 H

m³ (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022b).

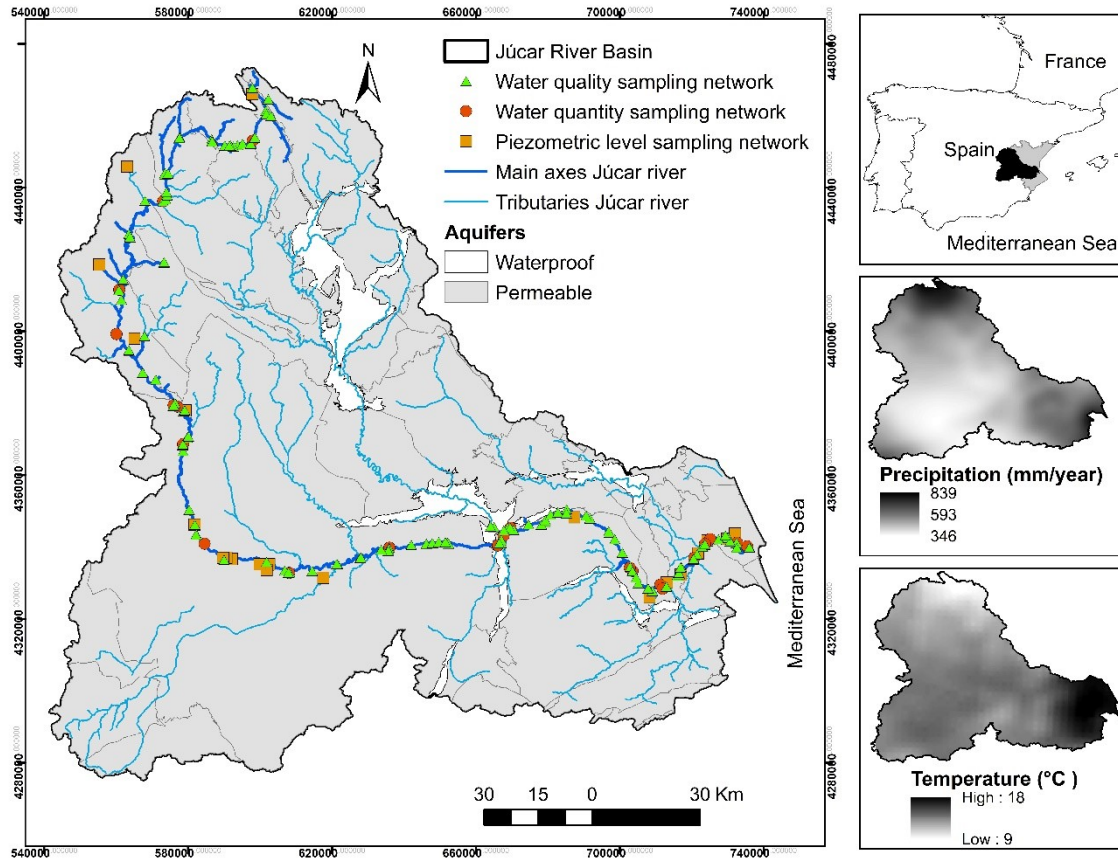


Figure 1. Location of the Júcar River Basin, water sampling network, mean annual precipitation, and mean temperature (1980-2020)

According to the dominant lithology of the GW bodies (IGME-DGA, 2012), the outcrop can be classified as 25 percent detrital and 29 percent carbonate, with the rest being of mixed origin from both materials. The water bodies on the main axis of the river are classified as gaining stream (64 percent receiving discharges from the GW), losers (14 percent of the river infiltrating resources into the GW), and variable (22 percent representing one situation or another depending on the time of the year). The nitrate concentration of 25 percent of the aquifer is above the good status threshold, located in the midstream and downstream sections (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022a).

The land use in the Júcar RB (CLC, 2018) roughly breaks down into forest areas and open spaces (49 percent), agriculture (49 percent), and artificial surfaces (2 percent). Agriculture is the activity with the highest water resource requirement (85 percent of total demand), and the dry season (July and August) coincides with the most water demanding period (Ortega-Reig et al., 2017). The water demand is 1338 Hm³/year, of which 55 percent is supplied by rivers, and 41 percent by aquifers. The total rainfall area is 209,773 ha, 38 percent of which corresponds to citrus crops, located in the downstream of the basin, the area with the highest nitrate

concentration in rivers and aquifers. The second and third most important groups are winter cereals for grain and the grape crop, each covering 11 percent of the area. However, net water demand is higher for rice crops (8011 m³/ha/year), while citrus requires 3890 m³/ha/year (Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022c). Citrus orchards and rice crops with irrigation are the main sources of diffuse pollution in the basin. The largest cities in the basin are Albacete (385,000 inhabitants) and Cuenca (198.842 inhabitants). The discharge wastewater produced by domestic and industrial uses amounts to 20 Hm³/year in the two cities. The greatest load of nitrate pollution comes from agriculture rather than from point sources (Dorado-Guerra et al., 2021).

2.2 Observed data

The variable target nitrate concentration, water quality, water quantity and ecological parameters in SW, PL, and nitrate concentration in GW were measured by the Júcar RB District authority and the dataset is available on the Water Information System for the Júcar RB District report (“SIA Júcar” in Spanish: aps.chj.es/siajucar/, accessed on March 26 2021). The different sampling networks are shown in figure 1.

T_w, pH, N, NO₂, NH₄, BOD₅, SS, DO, and TP have recently been factors used to forecast nitrate concentration using machine learning models (Latif et al., 2020). The variable target nitrate concentration and previous parameters have been measured at surface water quality gauging stations at 159 points since 1990.

Some studies have revealed the dependent relationship between hydrological factors and nitrate concentration in SW bodies with precipitation and streamflow playing an important role in the fluctuations across different temporal scales (Gu et al., 2020). Precipitation and T_a were acquired from AEMET (the State Meteorological Agency in Spain), which has a high-resolution (0.05 degrees) daily gridded precipitation dataset for Peninsular Spain and the Balearic Islands (version 2) (Peral García et al., 2021). The point nearest to the surface water body was taken as the reference for precipitation in each of the river reaches, where the streamflow has been measured at 20 points since 1970. GW and SW interactions can be significant when modelling nitrate concentration in rivers in the region where piezometric levels and nitrate concentration in the GW are high (Rafiei et al., 2022). The PL has been measured in 19 wells since 1990.

Changes are expected in the community structure after stress levels or pollutant agents and provide an early indication of possible adverse effects within the ecosystem. The Specific Pollution Sensitivity Index (IPS) measures the relative abundance of diatom species, and, with a score range from 0 to 20, the reaches with values above 18 are classified as good quality, while values close to 0 are classified as poor quality (Cemagref, 1982). The Iberian Biological Monitoring Working Party (IBMWP) index is determined by the numbers of macroinvertebrate families (Alba-Tercedor et al., 2002). Index scores range from 0 to 235 points, and reaches with values above 100 are classified as good quality, while values close to 0 are classified as poor quality. The quality riparian index (QBR) is used to assess the quality of the riparian vegetation, providing a rapid assessment of the overall condition of the riparian zone using four aspects (total riparian vegetation cover, cover structure, and quality and degree of naturalness of the stream channel). The QBR index scores range from 0 to 100, with reaches attaining values above 95 classified as good quality, and values close to 0 as poor (Munné et al., 2003). Ecological indicators have been measured every year since 2009.

Anthropogenic effects have been taken into account when dealing with DP, which corresponds to 99 percent of the nitrate load in the Júcar RB District. DP comes from the PATRICAL model using the methodology detailed in Dorado-Guerra et al. (2021).

Once the time series were obtained for each SW body, the median of all parameters was calculated on a quarterly scale, with the exception of temperature and precipitation, which were entered into the model as cumulative. The analysis was performed for the period between 2009 and 2019, due to ecological indicator data being available since 2009. Table 1 shows the independent parameters, including data sources and timescale.

Table 1. Summary of the parameters and data sources

Parameters	Abbreviation	Monitoring Points	Source
Weather			State Meteorological Agency in Spain (https://aemet.es)
Air temperature (°C)	T _a	36	
Precipitation (mm)		36	
Hydrological – Hydrogeological			SIA Júcar (https://aps.chj.es/siajucar/)
Distance from the river source (Km)	DRS		
Streamflow (Hm ³ /year)		20	
Piezometric level (m.a.s.l)	PL	19	
Water Quality			SIA Júcar (https://aps.chj.es/siajucar/)
Nitrate SW (mgNO ₃ /L)		159	
Water temperature (°C)	T _w	159	
pH	pH	159	
Nitrogen (mgN/L)	N	159	
Nitrite (mgNO ₂ /L)	NO ₂	159	
Ammonium (mgNH ₄ /L)	NH ₄	159	
Biochemical oxygen demand over five days	BOD ₅	159	
Suspended solids (mg/L)	SS	159	
Dissolved oxygen (mgO ₂ /L)	DO	159	
Total phosphorus (mgP/L)	TP	159	
Nitrate GW (mgNO ₃ /L)			
Ecological indicators			SIA Júcar (https://aps.chj.es/siajucar/)
Specific Pollution Sensitivity Index	IPS	36	
Iberian Biological Monitoring Working Party index	IBMWP	36	
Quality riparian index	QBR	36	
Anthropogenic			Dorado-Guerra et al. (2021)
Diffuse pollution	DP	36	

2.3 Methodology

In total, 19 parameters, including climatic, hydrological, hydrogeological, ecological, water quality and anthropogenic, were used as inputs for modelling the SW nitrate concentration using RF and XGBoost models. The models were calibrated and validated with 70 and 30 percent of the dataset, respectively, which consisted of the target value and prediction factors at the location of each SW body from 2009 to 2019. Records with missing values were excluded from training and test datasets. As a result, some features with only few samples were excluded and the cross-validation (CV) method was applied, which allowed the algorithm to learn from the totality of the data, so that the data was unbiased. In order to identify the best input combination for nitrate estimation, a comprehensive feature selection analysis was carried out using Pearson correlation, mutual information (MI) and the BorutaShap algorithm. The applied methodology is depicted in figure 2.

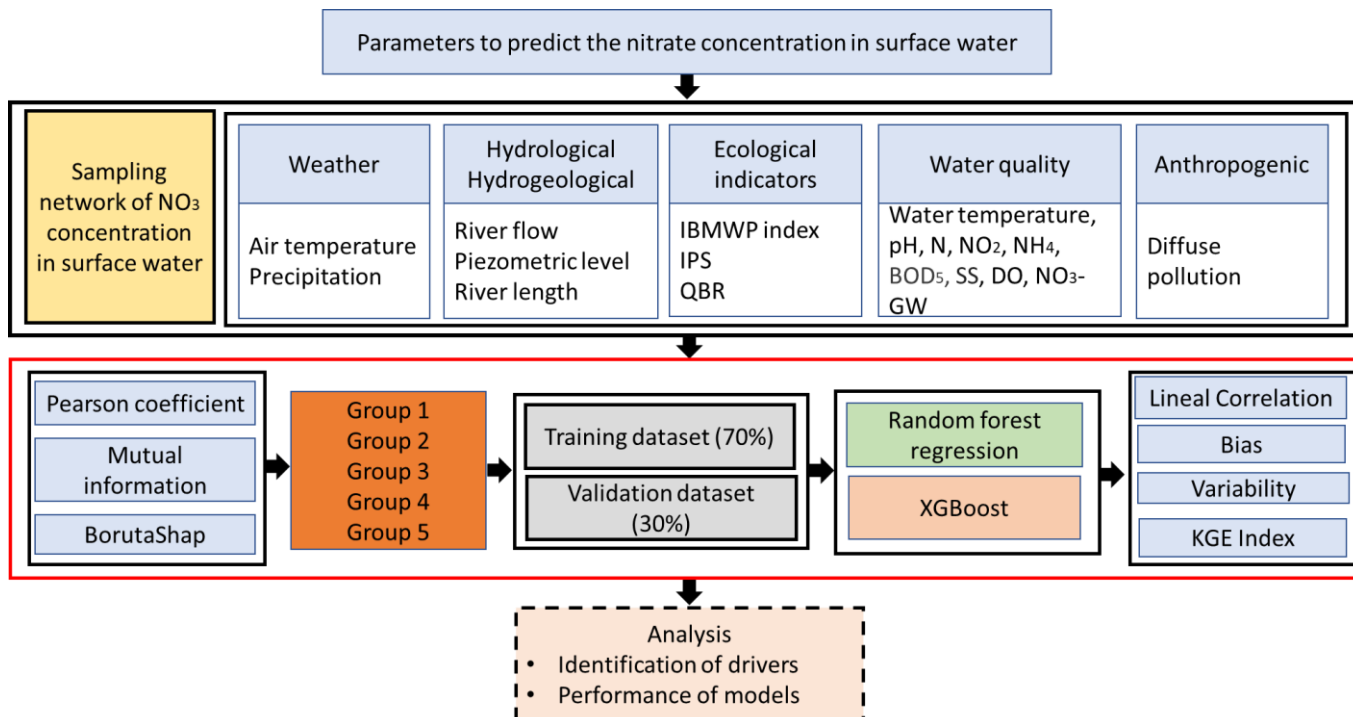


Figure 2. Steps for simulating nitrate concentration in surface water using random forest regression and XGBoost models. The abbreviations used are defined in table 1.

2.3.1 Feature selection

When the number of inputs is high, selecting the best inputs has an important impact on the model accuracy and computational cost (Rodríguez-Galiano et al., 2018; Effrosynidis and Arampatzis, 2021). Therefore, to recognise the best input combination for estimating nitrate concentration, a feature selection analysis was carried out using Pearson correlation, MI and the BorutaShap algorithm as a random forest-based wrapper process.

MI is a measure of the quantity of information that a random variable shares with another variable. The mathematical definition of MI is described in Cover and Thomas (2006), and Vergara and Estévez (2014). It is related linearly to the entropies of variables: a nonlinear measure that can be a useful tool to determine the dominant inputs among large numbers of parameters, thereby supporting the information obtained with Pearson's coefficient. Features are ranked from largest to smallest MI values in terms of the target.

BorutaShap is a wrapper-feature selection methodology that merges the Boruta algorithm with the SHAP (Shapley Additive Explanations) framework for feature importance and ranking, and the sampling procedure uses smaller sub-samples of the available data at each iteration of the algorithm. Boruta and BorutaShap are based on a RF algorithm, which is faster than other algorithms, can usually be run without parameters tuning, can capture non-linear dependencies between predictor and dependent variables and provides a numerical score of feature importance (Kursa and Rudnicki, 2010). The BorutaShap algorithm uses the following process (Keany, 2021): 1. create shadow features (new copies of all the features in the dataset), and add the shadow features back to the dataset; 2. estimate the feature importance metrics of original and shadow features; 3. generate a threshold using the maximum importance score of the shadow features, and assign a hit to any features that are above the threshold; 4. carry out a two-sided t-test of equality for each unassigned feature; 5. classify the features into three groups— features with an importance significantly above the threshold ("important"), those that outperform at a less than the threshold ("tentative"), and features with an importance significantly below the threshold ("unimportant"), which are removed from the process; and 6. delete all shadow features and repeat the procedure until an importance has been assigned to each feature. The Boruta-SHAP library for Python was then applied to the feature selection (Keany, 2020).

2.3.2 Machine learning models

Supervised learning algorithms, such as RF, are increasingly being used in SW pollution modelling (e.g., Thornhill et al., 2017; Jamei et al., 2022). RF is an assemblage of a large number of classification or regression trees, which uses a sample of the data to build a model. For regression targets, RF generates several decision trees and aggregates the predictions using bootstrapping, thereby averaging the predictions to construct a model using only a proportion of the predictors (Breiman, 2001). The correlation between decision trees decreases, thereby improving the predictive power and reducing the computational complexity of the algorithm (Tyrallis et al., 2019).

XGBoost is an enhancement of the gradient-boosting decision tree algorithm (Chen and Guestrin, 2016) with the main objective to improve the accuracy and speed of the model. Each update in the algorithm is based on the prediction results of the previous one; by adding a new tree to adjust the residual error between the prediction results of the previous tree and the true value, a new model was formed and used as the basis for the next model learning (J. Li et al., 2022). XGBoost increases the weight of training samples with high error rates and processes them multiple times with the aim of reducing the error rate (Kiangala and Wang, 2021; Singha et al., 2021). Therefore, this algorithm is insensitive to outliers and consistent against overfitting, which simplifies model selection (Shahhosseini et al., 2019). For the mathematical details of the algorithm, see Chen and Guestrin (2016).

Table 2. Hyperparameter ranges and optimised values detected with grid search

Algorithms	Parameter	Range	Optimum value
Random forest regression	n_estimators	100 to 1000	500
	max_depth	80,90,100,110	110
	min_samples_leaf	2-10	3
	min_samples_split	2-12	10
	Bootstrap	True, False	False
	learning_rate	0.01,0.05,0.1,0.2,1	0.1

XGBoost regressor	max_depth	1-10	3
	Gamma	0-5	0
	min_child_weight	1-10	4

The ML library packages within Python, scikit-learn and XGBoost, were used to carry out the RF and XGBoost algorithms and CV. Each model was validated using a K-fold CV with 10 repeats. To conduct RF and XGBoost analysis, a grid search for model performance optimisation was carried out with the CV; the hyperparameter ranges and optimised values detected are shown in table 2.

2.3.3 Prediction performance assessment

Model performance was evaluated using the modified version of the Kling-Gupta Efficiency (KGEM) and its three components (Equation 1): r represents the correlation coefficient between the simulated and observed time series; β (bias) is the ratio between the simulated and observed means (μ) (Equation 2); and γ is the ratio of the coefficients of variation for both time series (Equation 3). The optimal value of the KGEM and for each of the three components is 1. The KGEM indicator provides a useful assessment of model performance due to its decomposition into correlation (r), bias (β), and variability (γ). In this way, the model's ability to reproduce the temporal dynamics and distribution of nitrate concentration can be measured (Gupta et al., 2009; Kling et al., 2012).

$$KGEM = 1 - \sqrt{(r - 1)^2 + (\beta - 1)^2 + (\gamma - 1)^2} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{\mu_{sim}}{\mu_{obs}} \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{Coefficient\ of\ variation_{sim}}{Coefficient\ of\ variation_{obs}} \quad (3)$$

3. Results and discussion

3.1 Feature selection

Pearson's coefficient demonstrated the linear correlation between all candidate input parameters with the output parameter (table 3). The N ($r_p=0.92$), nitrate-GW ($r_p=0.70$), DRS ($r_p=0.61$), and PL ($r_p=0.58$) values showing higher Pearson correlation and the T_w ($r_p=-0.07$) and T_a ($r_p=0.05$) values with the lowest Pearson correlation were identified as the most and the least influential parameters, respectively, when estimating the nitrate values. Regarding the predictor variables, a strong correlation of DRS was found with the PL (-0.95).

Table 3 shows the sensitivity analysis of applied MI for selecting dominant inputs. The highest MI scores were obtained with the N (1.15), PL (0.90), DRS (0.85), and nitrate-GW (0.68), and the lowest with DBO5 (0.00), SS (0.06), and DO (0.08). BorutaShap was applied to verify the Pearson and MI analysis, and the relative importance of features according to BorutaShap (table 3) indicated that N, DRS, piezometric level, IBMWP, TP and pH were the most important features for predicting nitrate concentration. The tentative features were DP and precipitation; the others were considered unimportant, and they should be omitted from the modelling process. The Pearson's coefficient, MI and BorutaShap values agreed on the three most influential parameters (N, PL and DRS), while the less influential parameters changed depending on the FS method.

The output of the FS methods was used to choose the input groups for the algorithms (table 4). Group 1 was composed of 19 features, and Group 2 of the 10 features with the highest value of the MI and Pearson correlation coefficient. Group 3 was similar to Group 2 but one variable (QBR) was excluded to increase the number of data; Group 4 was composed of the features selected using BorutaShap, and Group 5 was a mixture of the results found with MI, Pearson's coefficient (Group 3) and BorutaShap (Group 4). In Group 5, PL was excluded due to data availability and because it demonstrated a significant correlation with DRS, which could present collinearity. NO₂ was excluded due to data availability and because it did not show a strong relationship with nitrate concentration.

Table 3. Variable importance information obtained after the analysis of mutual information and Pearson's coefficient and running the BorutaShap algorithm

Features	Mutual Information	Pearson's Coefficient	BorutaShap	
			Mean Importance	Decision
Nitrogen (N)	1.18	0.94	4.53	Accepted
Piezometric level (PL)	0.87	0.48	-0.11	Accepted
Distance from river source (DRS)	0.81	0.58	-0.19	Accepted
Nitrates groundwater	0.68	0.71	-0.23	Rejected
Riparian forest quality (QBR)	0.68	0.50	-0.21	Rejected
Specific pollution sensitivity index (IPS)	0.64	0.53	-0.20	Rejected
Benthonic fauna of invertebrates (IBMWP index)	0.52	0.46	-0.17	Accepted
Nitrites (NO ₂)	0.46	0.31	-0.21	Rejected
Total phosphorus (TP)	0.40	0.28	-0.09	Accepted
pH	0.30	-0.51	-0.10	Accepted
Ammonium (NH ₄)	0.25	0.34	-0.19	Rejected
Streamflow	0.20	0.30	-0.18	Rejected
Water temperature (T _w)	0.18	0.07	-0.17	Rejected
Diffuse pollution (DP)	0.14	0.16	-0.19	Tentative
Precipitation	0.13	0.17	-0.22	Tentative
Air temperature (T _a)	0.13	-0.06	-0.18	Rejected
Dissolved oxygen (DO)	0.08	-0.26	-0.19	Rejected
Suspended solids (SS)	0.06	0.15	-0.23	Rejected
Biochemical oxygen demand over five days (BOD ₅)	0.00	0.18	-0.23	Rejected

Table 4. Input combinations based on Pearson's coefficient, mutual information and the BorutaShap algorithm to estimate nitrate concentration

Models	Input Combinations	Input number	Data quantity
Group 1	N, PL, DRS, nitrate-GW, QBR, IPS, IBMWP, NO ₂ , TP, pH, NH ₄ , streamflow, T _w , DP, precipitation, T _a , DO, SS, BOD ₅	19	240
Group 2	N, PL, DRS, nitrate-GW, QBR, IPS, IBMWP, NO ₂ , TP, pH	10	265
Group 3	N, PL, DRS, nitrate-GW, IPS, IBMWP, NO ₂ , TP, pH	9	420

Group 4	N, PL, DRS, IBMWP, TP, pH, DP, precipitation	8	427
Group 5	N, DRS, nitrate-GW, IPS, IBMWP, TP, pH, DP, precipitation	9	648

3.2 Modelling assessment

The nitrate concentration in the Júcar RB was predicted using RF and XGBoost algorithms with five groups of predictors. The KGEM indicator and its three parameters were calculated to evaluate the prediction accuracy of these models, and the values obtained in the validation stage are shown in figures 3a and 3b. In all models with the RF algorithm the lineal correlation between simulated and observed is greater than 0.88, the bias was smaller than 10 percent and errors in the simulated variability less than 9 percent. The KGEM value ranged between 0.85 and 0.90, which means that there were no significant changes in the model's performance within the different groups. The difference in each of the parameters turned out to be only a few percent of the overall achievable range. However, a 4-percent increase in linear correlation was found with Group 3 when compared to Group 1. The best KGEM index was found within Group 5, which decreased the bias and increased lineal correlation. Meanwhile, the probability density function (PDF) of the residuals in validation shows (figure 3c) that all groups with RF algorithm were well-proportioned with lower mean and standard deviation values with high accumulation of errors in zero values. The differences observed between groups with the KGEM index are supported by the PDF.

In the models with XGBoost algorithm in the validation stage, the KGEM index range was between 0.77 and 0.87, the lineal correlation greater than 0.86, the bias smaller than 6 percent, and the variability smaller than 16 percent (figure 3b.). In general, the XGBoost algorithm showed a systematic tendency to slightly underestimate the nitrate concentration in the validation. Group 5 showed the best result, decreasing the bias in simulated to 4 percent (figure 3b.), and improving the model performance by 2 percent compared with Group 1. The PDF shows that the errors of Group 5 were well-proportioned with lower mean and high accumulation in zero values, whereas the other groups showed a higher standard deviation of errors (figure 3d). However, after using CV, the predictive performance of the models with XGBoost improved and reached a behavior similar to RF (figure 3f).

Group 5, which consisted of the variables with the best MI and BoruraShap scores, was identified as the optimal input combination for the two algorithms. It provided high lineal correlation, was unbiased (RF) or slightly biased (XGBoost), and the variability was smaller. Moreover, mean and standard deviation of errors had high accumulation in zero values. Likewise, the weakest performances in the validation with the two algorithms were related to Group 2, which consisted of the 10 variables with the best MI scores. It demonstrated high lineal correlation, and small bias; however, errors in the simulated variability are widespread (38 percent). After applying CV, Groups 1,2,3 and 4 displayed a similar behavior (figure 3e and 3f), and Group 5 still produced the best performance.

The plots simulated and observed nitrate values are shown in figure 4, comparing the performance of the two predictive algorithms applying CV with Group 5. The models showed a pattern of nitrate distribution along the river similar to the observed data, with differences existing mainly downstream of the watershed, where the models slightly underestimated the nitrate concentration (figures 4a and 4b). In general, the probability of identifying high nitrate concentrations increased in the middle and downstream of the watershed. The models fit the

temporal variability of nitrate concentrations along the river. There had been a slight decrease in recent years, and this behavior is represented in the models. Moreover, the seasonal variability was in accordance with the observed values, with nitrate concentration higher in autumn and winter, and decreasing in summer. However, there was a slight underfitting in the values simulated in autumn and winter with the two algorithms downstream of the basin (figures 4c and 4d).

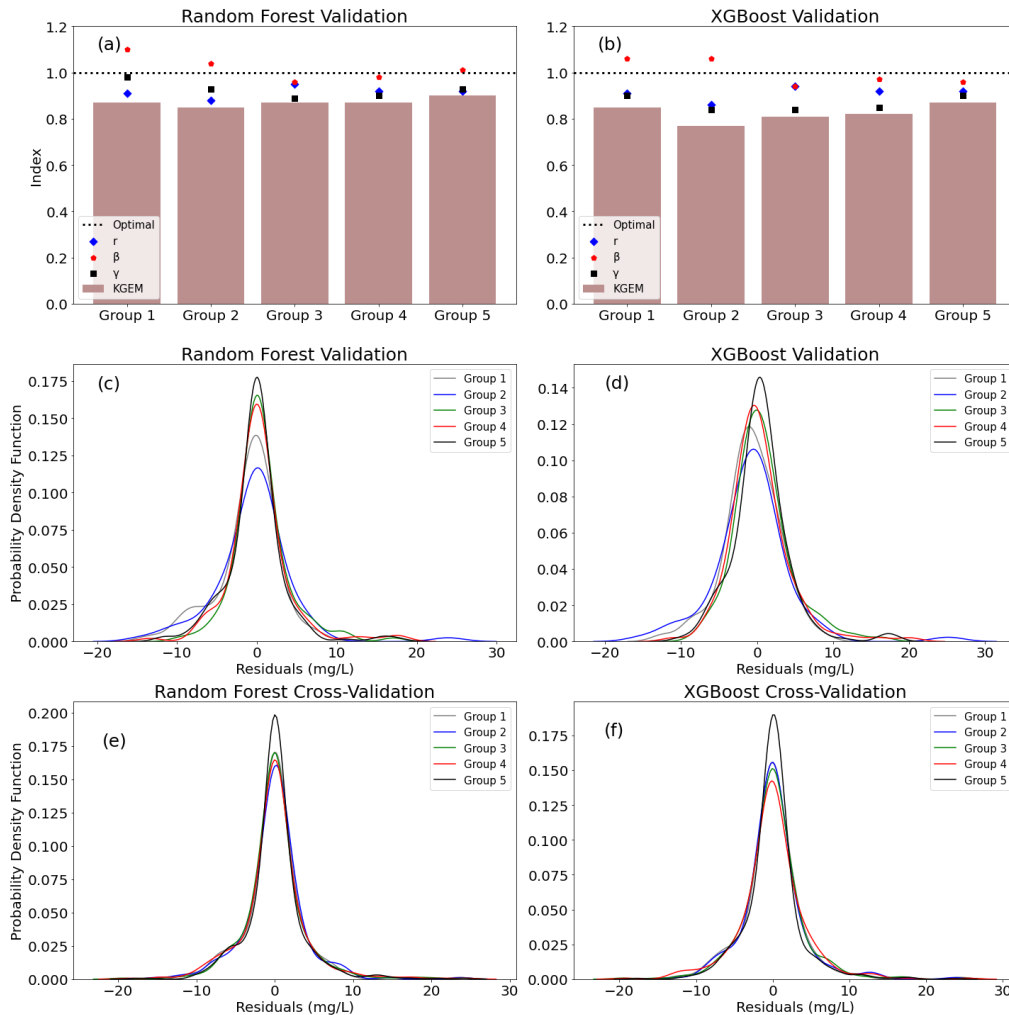


Figure 3. The KGEM components for assessing the prediction of nitrate concentration using RF (a) and XGBoost (b) algorithms. Probability density function of residuals for the prediction of nitrate concentration using RF (c) and XGBoost (d) algorithms in the validation stage and after apply K-fold cross validation with 10 repeats (e and f). r = correlation coefficient; β = bias ratio; γ = ratio of the coefficients of variation; KGEM = Modified Kling-Gupta Efficiency.

3.3 Importance of conditioning factors

The importance of the driving features in the modelling process is shown in figure 5. N was the most important feature in the prediction of nitrate concentration using RF and XGBoost algorithms. This result agrees with the MI, Pearson's coefficient and BorutaShap; however, there were differences between groups and algorithms in terms of ranking the features. Most important among the other features for the prediction of nitrate concentration are the following: DRS in Group 5 with RF, and Groups 4 and 5 with XGBoost; nitrate-GW in Groups 3 and 5 with both algorithms; precipitation in Groups 4 and 5 with both algorithms; PL in all groups in both algorithms (with the exception of Group 5); and pH and total P in all groups in both

algorithms. Group 2, which performed with less accuracy using the two algorithms, gave a high importance (88 percent RF—90 percent XGBoost) to N, while in Group 5 with RF, the importance of N is 57 percent. Of all the variables used in the prediction of nitrate concentration, the least contributing variables were NO₂, NH₄, DO, SS, BOD₅, Tw, Ta, streamflow and QBR.

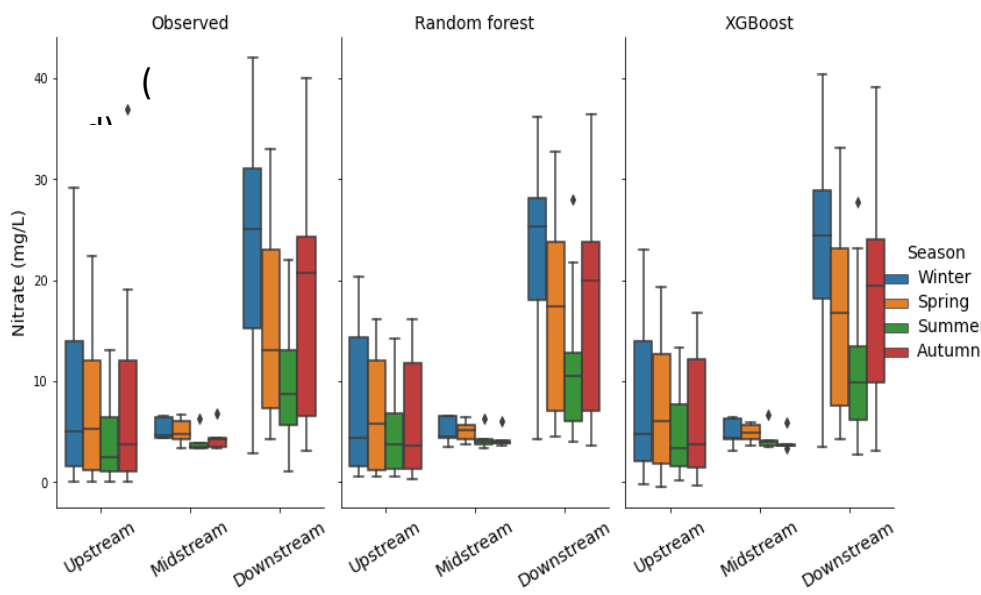
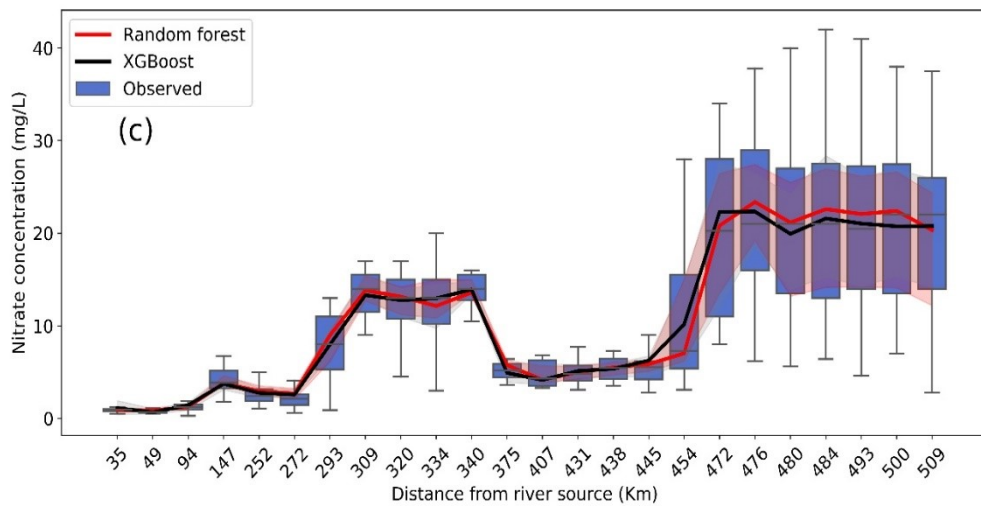
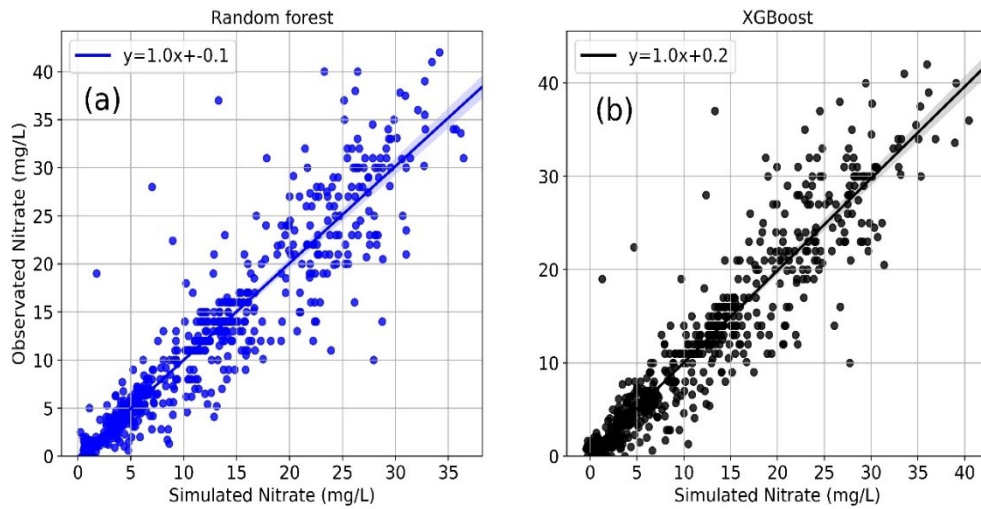


Figure 4. Linear regression for simulated and observed values of Group 5 (best model) applying RF (**a**) and XGBoost (**b**) algorithms. (**c**) Monthly nitrate mean concentration observed (box squares without including outliers), simulated (continuous line, first and third lower and upper shaded quartiles, respectively) and (**d**) seasonal nitrate concentration along the Júcar river Basin applying RF and XGBoost algorithms.

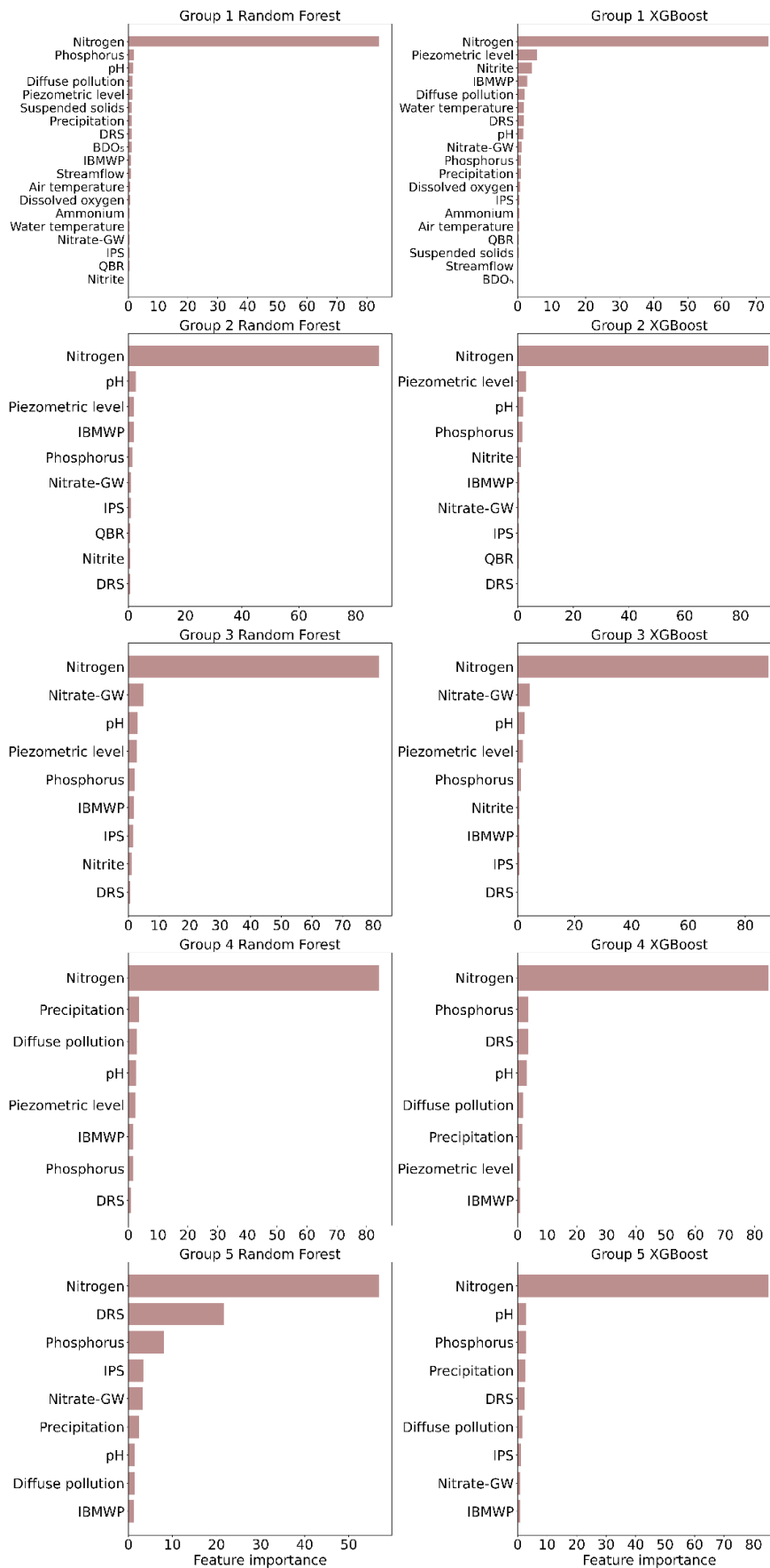


Figure 5. Feature importance results of the RF and XGBoost algorithms with different groups of variables.

4. Discussion

4.1 Comparison of models and feature selection approaches

The models used with the RF and XGBoost algorithms are reliable when estimating the nitrate concentration in the Júcar RB. However, the difference in the calculation procedures of feature selection methods and algorithms resulted in different model performances. Models in Group 2, consisting of the 10 features with the best MI score, performed the worst with the two algorithms. This could be because MI assesses the features independently without considering their context, and the features were selected in a univariate way. Therefore, MI was not able to deal directly with the problem of redundant inputs (Nourani et al., 2017; Effrosynidis and Arampatzis, 2021). Models in Group 3 were similar to Group 2, but the removal of a feature with only few data improved the model performance by 2 percent. Models in Group 4, consisting of the BorutaShap results (selection of 8 out of 19 features) improved the model performance from Group 2 by 2 percent. Although BorutaShap is a new algorithm, it has recently been used in different fields, performing well in terms of feature reduction and predictive accuracy (Kleiman et al., 2021; Ghosh and Chaudhuri, 2022; Peiró-Signes et al., 2022). It reduces the number of features by including only the relevant ones without compromising the model performance, and the Shap value embedded in the algorithm adds an important explanatory capacity that reduces the overfitting problem (Ghosh and Chaudhuri, 2022).

The highest performance was found with Group 5 (merging Groups 3 and 4) with the two algorithms. Combining the results of the two selection methods and knowledge of the data allowed variables that were highly correlated and those that provided few data to be excluded. PL depends on DRS, and removing PL from the predictors reduced the model complexity and the cost of prediction and increased the sample size of the dataset. Sample size had a significant impact on modelling and prediction performance in this study, and the increase of training data and smaller set of features decreased the variance among the residuals. In this way, the performance of the model was improved. Similar results were found by Shahhosseini et al. (2019), Zamani Joharestani et al. (2019) and Effrosynidis and Arampatzis (2021).

Comparing the two algorithms in the validation stage for Group 5, the RF resulted in a slightly better performance (3 percent) in respect to bias and variance. However, after applying CV the performance of XGBoost improved (4 percent), while RF remained the same. Therefore, either algorithm could be used for nitrate prediction, as the difference between the two algorithms was 1 percent. The improvement with CV for the XGBoost algorithm was possibly due to the fact that successive trees gave extra weight to points incorrectly predicted during the previous analysis and finally a weighted vote was taken for the prediction (Fan et al., 2018). After using CV, both models were able to recognise the complex interactions between conditioning factors, and Tomperi et al. (2017) reported an increase in the accuracy of the prediction of AI models after applying the CV method.

On the other hand, the results revealed how sensitive XGBoost is to the wrong features being selected. In Groups 2, 3, and 4, the XGBoost metrics decreased for the validation dataset. In contrast, RF showed a more robust model, and introducing wrong features to RF did not change the model performance considerably, as it maintained a similar performance level. In other research using RF and XGBoost algorithms, the authors reported that they obtained the best performance with XGBoost, although the difference with RF was small (Fan et al., 2018; Zhong et al., 2019; Kiangala and Wang, 2021; Peiró-Signes et al., 2022). XGBoost and RF are ensemble algorithms; therefore, it is difficult to explain their predictions, and each one has different limitations. The performance of RF depends on the amount of data used in the training

dataset (Ghimire et al., 2022), while XGBoost presents less accurate results when dealing with imbalanced data (Kiangala and Wang, 2021).

The models used with XGBoost and RF algorithms are substantially higher than the traditional hydrological models applied in the Júcar RB. The coupling of hydrological and water quality models in the Júcar RB found 58 percent of lineal correlation, a bias smaller than 20 percent, and the variability was 25 percent (Dorado-Guerra et al., 2021). ML algorithms improved the correlation, bias and variability measures reached with the coupling of hydrological models in the Júcar RB by 40 and 37 percent with RF and XGBoost algorithms, respectively, with the lineal correlation the parameter that improved the most. Similar results were found by Wu et al. (2017), who reported that AI algorithms are statistically better than hydrologic models.

4.2 Use of extrinsic features of surface water bodies and their effect on nitrate pollution

It can be inferred that it is possible to model the nitrate concentration in SW in the Júcar RB using N, DRS, P, IPS pH, nitrate-GW, precipitation, DP and IBMWP, the features representative of weather, location, ecological status, water quality and anthropogenic effects. This approach could be considered as a methodology to predict nitrate concentration, especially in data-scarce areas, but it must be validated in the other catchments of the region. Other studies showed that location and precipitation were important driving factors affecting water quality in rivers and aquifers (Ha et al., 2020; He et al., 2022; Wang et al., 2022).

The results show that the high nitrate concentration in the Júcar RB is linked to high nitrogen zones (figure 6), and that the relationship between these two variables is lineal as shown by Pearson's correlation. Other studies showed similar results, in which nitrogen was the main predictor of nitrates (Oehler and Elliott, 2011). Nitrogen leaches when transformed into nitrate form, and the main issue then with nitrates is their mobility in the soil and the fact that they can persist in SW and GW (Defterdarović et al., 2021). Agricultural activity is the main source of nitrogen in the watershed (Dorado-Guerra et al., 2021); therefore, DP is the most probable cause for the higher nitrate probabilities and the increase of the nitrate concentrations in the river.

The DRS exhibited a positive effect on nitrate concentration in SW in the Júcar river (figure 6), and a similar result in GW was found by Rodriguez-Galiano et al. (2014) and He et al. (2022). This may be because the nitrate pollution is associated with agricultural zones located in the downstream of the watershed, while in the upstream the land use is forest (Dorado-Guerra et al., 2021). Therefore, DRS contributed significant information to help identify polluted areas.

Precipitation was the most influential meteorological variable with relative importance, though a weak positive effect of precipitation on SW nitrate was detected by the two algorithms used. In this study, precipitation above 500 mm/trimester was associated with high nitrate concentration in SW (figure 6); as nitrate inputs were mainly from diffuse sources, rise of nitrate concentration takes place mainly in winter and spring when precipitation is high (figure 4c and 4d). However, the influence of precipitation on the SW nitrate concentration is complex, as shown in figure 6. For example, high rainfall increases the streamflow resulting in the dilution of SW chemical components (Romero et al., 2007; Temino-Boes et al., 2021), which can also promote crops to uptake nitrogen (Sieling and Kage, 2006). The precipitation would then have positive and negative effects on nitrate concentration in SW.

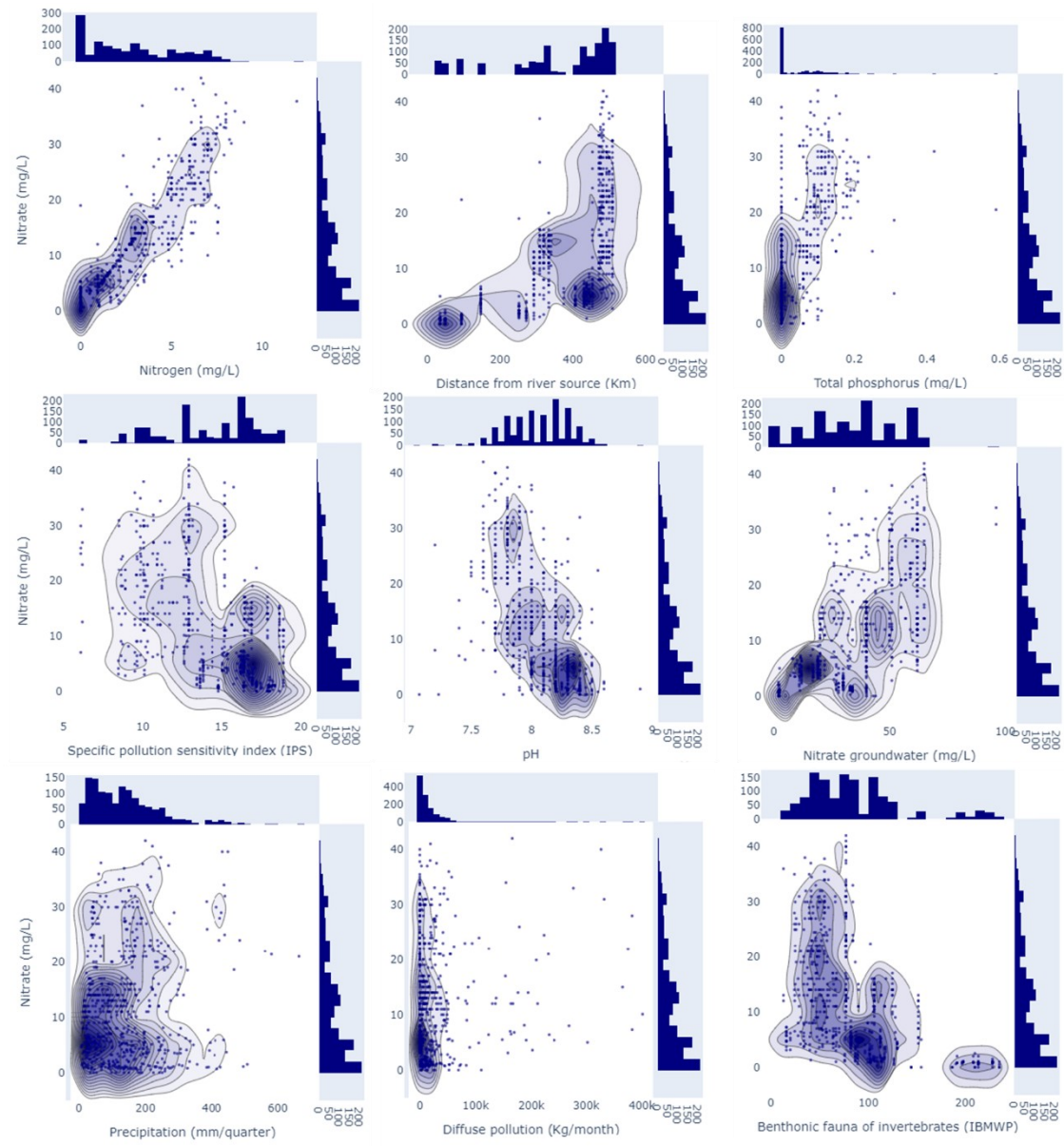


Figure 6. Scatter plot overlaid on a density contour plot to show a correlation between predictor features of group 5 with RF algorithm and the target variable.

TP was another important factor for predicting nitrates in SW, with similar results found by Oehler and Elliott (2011). TP above 0.1 mg/L was associated with high nitrate concentration in the Júcar RB (figure 6), which might be an indicator of the N:P ratio controlling important N speciation processes through temporary plant uptake and decay (Ensign and Doyle, 2006). As for pH, there was a negative relationship with nitrate concentration, perhaps due to the fact that increasing pH affects microbial activity and decreases the nitrification process (Chen et al., 2006), and pH levels above 8.25 and below 7.4 were associated with the lowest nitrate concentration (figure 6). The relationship between the high nitrate concentration in GW was not clearly related to the high nitrate levels in SW, because this relationship depends on the river-aquifer interaction. However, in a previous study, it was shown that there is a high linear correlation between nitrate content in both GW and SW when river and aquifer are connected (Dorado-Guerra et al., 2021).

Nitrate is an important predictor of diatoms index IPS and macroinvertebrates index IBMWP (Valerio et al., 2021), and several studies have shown that diatom distribution is highly dependent on nitrates, which have fast growth rates that allow them to react faster to chemical changes and detect the first step of degradation (Doung et al., 2007; Tan et al., 2017; Karaouzas et al., 2019). The relationship between nitrate and IPS and IBMWP indices was negative in this study (figure 6); IPS values above 16 were related with the lowest nitrate concentration, while IBMWP values above 80 were related with the lowest nitrate concentration (figure 6).

5. Conclusions

This paper explores the potential of feature selection and artificial intelligence algorithms to model nitrate concentration in surface water bodies in areas with water scarcity and high interaction between rivers and aquifers. RF and XGBoost successfully modelled the nitrate concentration in the Júcar RB and enabled recognition of the complex interactions between conditioning factors. FS methods are useful tools, but they need to be combined with local knowledge of the dataset, as the amount of data available and high correlation between predictor features affect the performance of the models. Nitrogen, total phosphorus and location were the strongest predictor factors for nitrate concentration in surface water bodies in the Júcar RB, because they accounted for approximately 88 percent of the nitrate variation. On the other hand, RF and XGBoost models obtained better performance than hydrological models in the prediction of nitrate concentration in surface water bodies of Júcar RB.

Acknowledgments

We appreciate the help provided by the Júcar River Basin District Authority (CHJ), who gathered field data. The first author's research is partially funded by a PhD scholarship from the food research stream of the program "Colombia Científica—Pasaporte a la Ciencia", granted by the Colombian Institute for Educational Technical Studies Abroad (Instituto Colombiano de Crédito Educativo y Estudios Técnicos en el Exterior, ICETEX). The authors thank the Spanish Research Agency (AEI) for the financial support to RESPHIRA project (PID2019-106322RB-100)/AEI/10.13039/501100011033.

Data availability statement

The data that supports the findings of this study is openly available at the following URL: aps.chj.es/siajucar/.

Conflict of interest

The authors declare no conflicts of interest.

References

- Abbott, M.B., Bathurst, J.C., Cunge, J.A., O'Connell, P.E., Rasmussen, J., 1986. An introduction to the European Hydrological System — Systeme Hydrologique Europeen, "SHE", 1: History and philosophy of a physically-based, distributed modelling system. *J. Hydrol.* 87, 45–59. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(86\)90114-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(86)90114-9)

- Alba-Tercedor, J., Jáimez-Cuéllar, P., Álvarez, M., Avileś, J., Bonada, N., Casas, J., Mellado, A., Ortega, M., Pardo, I., Prat, N., Rieradevall, M., Robles, S., Elisa Saínez-Cantero, C., Saánchez-Ortega, A., Suañez, M.L., Toro, M., Vidal-Abarca, M.R., Vivas, S., Zamora-Munõz, C., 2002. Caracterización del estado ecológico de ríos mediterráneos ibéricos mediante el índice IBMWP (antes BMWP'). *Limnetica* 21, 175–185. <https://doi.org/10.23818/limn.21.24>
- Alcon, F., Zabala, A., Martínez-Paz, J., 2022. Assessment of social demand heterogeneity to inform agricultural diffuse pollution mitigation policies. *Ecol. Econ.* 191. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2021.107216>
- Amblar-Francés, M.P., Pastor-saavedra, M.A., Casado-calle, M.J., Ramos-calzado, P., Rodríguez-camino, E., 2018. Strategy for generation of climate change projections feeding Spanish impact community. *Spec. Issue 17th EMS Annu. Meet. Eur. Conf. Appl. Meteorol. Climatol.* 217–230.
- Amblar-Francés, P., Casado-Calle, M.J., Pastor-Saavedra, A., Ramos-Calzado, P., Rodríguez-Camino, E., 2017. Guía de escenarios regionalizados de cambio climático sobre España a partir de los resultados del IPCC-AR5 - State Meteorological Agency - AEMET - Spanish Government.
- Amin, M.G.M., Akter, A., Jahangir, M.M.R., Ahmed, T., 2021. Leaching and runoff potential of nutrient and water losses in rice field as affected by alternate wetting and drying irrigation. *J. Environ. Manage.* 297, 113402. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113402>
- Andreo-Martínez, P., García-Martínez, N., Quesada-Medina, J., Almela, L., 2017. Domestic wastewaters reuse reclaimed by an improved horizontal subsurface-flow constructed wetland: A case study in the southeast of Spain. *Bioresour. Technol.* 233, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.123>
- Arnold, J.G., Srinivasan, R., Muttiah, S., Williams, J., 1998. Large area hydrologic modeling and assessment Part 1: Model development. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 34, 70. [https://doi.org/10.1016/S0899-9007\(00\)00483-4](https://doi.org/10.1016/S0899-9007(00)00483-4)
- Bagherzadeh, F., Mehrani, M., Basirifard, M., Roostaei, J., 2021. Journal of Water Process Engineering Comparative study on total nitrogen prediction in wastewater treatment plant and effect of various feature selection methods on machine learning algorithms performance. *J. Water Process Eng.* 41, 102033. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102033>
- Ball, G., Regier, P., González-Pinzón, R., Reale, J., Van Horn, D., 2021. Wildfires increasingly impact western US fluvial networks. *Nat. Commun.* 12, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22747-3>
- Bao, Q., An, D., Thang, N., Reza, A., Islam, T., 2022. Random forest and nature-inspired algorithms for mapping groundwater nitrate concentration in a coastal multi-layer aquifer system. *J. Clean. Prod.* 343, 130900. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130900>
- Barreiro-Hurle, J., Bogonos, M., Himics, M., Jordan, H., Pérez-Domiguez, I., Sahoo, A., Salputra, G., Weiss, F., Baldoni, E., Elleby, C., 2021. Modelling environmental and climatic ambition in the agricultural sector with the CAPRI model - Publications Office of the EU, 2021. Luxembourg. <https://doi.org/10.2760/98160>
- Beamonte Córdoba, E., Casino Martínez, A., Veres Ferrer, E., 2010. Water quality indicators: Comparison of a probabilistic index and a general quality index. The case of the Confederación Hidrográfica del Júcar (Spain). *Ecol. Indic.* 10, 1049–1054. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2010.01.013>

- Behrendt, H., 2000. Nutrient emissions into river basins of Germany: research report 29625515.
- Biau, G., Scornet, E., 2016. A random forest guided tour. *Test* 25, 197–227. <https://doi.org/10.1007/s11749-016-0481-7>
- Bolinches, A., De Stefano, L., Paredes-Arquiola, J., 2020. Designing river water quality policy interventions with scarce data: the case of the Middle Tagus Basin, Spain. *Hydrol. Sci. J.* 65, 749–762. <https://doi.org/10.1080/02626667.2019.1708915>
- Bouraoui, F., Grizzetti, B., 2014. Modelling mitigation options to reduce diffuse nitrogen water pollution from agriculture. *Sci. Total Environ.* 468–469, 1267–1277. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.066>
- Breiman, L., 2001. Random forests. *Mach. Learn.* 45(1), 5–32. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1023/A:1010933404324>
- Buonocore, C., Gomiz Pascual, J.J., Pérez Cayeiro, M.L., Mañanes Salinas, R., Bruno Mejías, M., 2021. Modelling the impacts of climate and land use changes on water quality in the Guadiana basin and the adjacent coastal area. *Sci. Total Environ.* 776, 146034. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146034>
- Carey, R.O., Hochmuth, G.J., Martinez, C.J., Boyer, T.H., Dukes, M.D., Toor, G.S., Cisar, J.L., 2013. Evaluating nutrient impacts in urban watersheds: Challenges and research opportunities. *Environ. Pollut.* 173, 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.004>
- Carvalho, L., Mackay, E.B., Cardoso, A.C., Baattrup-Pedersen, A., Birk, S., Blackstock, K.L., Borics, G., Borja, A., Feld, C.K., Ferreira, M.T., Globevnik, L., Grizzetti, B., Hendry, S., Hering, D., Kelly, M., Langaas, S., Meissner, K., Panagopoulos, Y., Penning, E., Rouillard, J., Sabater, S., Schmedtje, U., Spears, B.M., Venohr, M., van de Bund, W., Solheim, A.L., 2019. Protecting and restoring Europe’s waters: An analysis of the future development needs of the Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 658, 1228–1238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.255>
- Castrillo, M., López, A., 2020. Estimation of high frequency nutrient concentrations from water quality surrogates using machine learning methods. *Water Res.* 172. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115490>
- Cemagref, 1982. Etude des Méthodes Biologiques d’Appréciation Quantitative de la qualité des eaux. Rapport QE Lyon & mdash Agence de l’Eau Rhone-Méditerranée- Corse.
- Čerkasova, N., Umgiesser, G., Ertürk, A., 2018. Development of a hydrology and water quality model for a large transboundary river watershed to investigate the impacts of climate change – A SWAT application. *Ecol. Eng.* 124, 99–115. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2018.09.025>
- Chandrashekar, G., Sahin, F., 2014. A survey on feature selection methods. *Comput. Electr. Eng.* 40, 16–28. <https://doi.org/10.1016/j.compeleceng.2013.11.024>
- Charlton, M.B., Bowes, M.J., Hutchins, M.G., Orr, H.G., Soley, R., Davison, P., 2018. Mapping eutrophication risk from climate change: Future phosphorus concentrations in English rivers. *Sci. Total Environ.* 613–614, 1510–1526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.218>
- Chen, S., Ling, J., Blancheton, J., 2006. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. *Aquac. Eng.* 34, 179–197. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2005.09.004>
- Chen, T., Guestrin, C., 2016. XGBoost: A Scalable Tree Boosting System. Preprints, the 22nd ACM

SIGKDD International Conference 19.

- CLC, 2018. Corine Land Cover, Ministerio de Fomento, Gobierno de España [WWW Document].
- Conant, B., Robinson, C.E., Hinton, M.J., Russell, H.A.J., 2019. A framework for conceptualizing groundwater-surface water interactions and identifying potential impacts on water quality, water quantity, and ecosystems. *J. Hydrol.* 574, 609–627. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.04.050>
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2023. PLAN HIDROLÓGICO DE LA DEMARCACIÓN HIDROGRÁFICA DEL JÚCAR MEMORIA-ANEJO 7 EVALUACIÓN DE LAS PRESIONES, IMPACTO Y RIESGO DE LAS MASAS DE AGUA 1–810.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022a. Ciclo de planificación hidrológica 2022 - 2027. Evaluación del estado de las masas de agua superficial y subterránea.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022b. Plan hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar Memoria.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022c. Ciclo de planificación hidrológica 2022 – 2027.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2018. Plan Especial de Sequía.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015a. Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar. Memoria 852.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015b. Plan hidrológico de la demarcación hidrográfica del júcar memoria - Anejo 7 inventario de presiones.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015c. Plan Hidrológico de La Demarcación Hidrográfica Del Júcar Memoria - Anejo 2 Inventario de Recursos hídricos 896.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015d. Plan hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar. Memoria – anejo 12. Evaluación del estado de las masas de agua superficial y subterránea. Ciclo de planificación hidrológica 2015 – 2021.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, n.d. Sistema de información del agua de la Confederación Hidrográfica del Júcar [WWW Document]. 2020. URL <https://aps.chj.es/siajucar/> (accessed 12.16.19).
- Contreras, W.A., Lidón, A.L., Ginestar, D., Bru, R., 2009. Compartmental model for nitrogen dynamics in citrus orchards. *Math. Comput. Model.* 50, 794–805. <https://doi.org/10.1016/j.mcm.2009.05.008>
- Corominas, L., Acuña, V., Ginebreda, A., Poch, M., 2013. Integration of freshwater environmental policies and wastewater treatment plant management. *Sci. Total Environ.* 445–446, 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.055>
- Cover, T.M., Thomas, J.A., 2006. Elements of information theory second edition solutions to problems, Internet Access.
- Cresswell, H., 2004. Agriculture, Hydrology and Water Quality., *Vadose Zone Journal.* <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0726>
- Crini, G., Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 17, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Cruz, S., Cordovil, C.M. d. S., Pinto, R., Brito, A.G., Cameira, M.R., Gonçalves, G., Poulsen, J.R., Thodsen, H., Kronvang, B., May, L., 2019. Nitrogen in water-Portugal and Denmark: Two

- contrasting realities. *Water (Switzerland)* 11, 1–20. <https://doi.org/10.3390/w11061114>
- Cui, M., Zeng, L., Qin, W., Feng, J., 2020. Measures for reducing nitrate leaching in orchards: A review. *Environ. Pollut.* 263, 114553. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114553>
- De Paz, J.M., Ramos, C., 2004. Simulation of nitrate leaching for different nitrogen fertilization rates in a region of Valencia (Spain) using a GIS-GLEAMS system. *Agric. Ecosyst. Environ.* 103, 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2003.10.006>
- De Rainville, F.M., Durand, A., Fortin, F.A., Tanguy, K., Maldague, X., Panneton, B., Simard, M.J., 2014. Bayesian classification and unsupervised learning for isolating weeds in row crops. *Pattern Anal. Appl.* 17, 401–414. <https://doi.org/10.1007/s10044-012-0307-5>
- Defterdarović, J., Filipović, L., Kranjčec, F., Ondrašek, G., Kikić, D., Novosel, A., Mustač, I., Krevh, V., Magdić, I., Rubinić, V., Bogunović, I., Dugan, I., Čopec, K., He, H., Filipović, V., 2021. Determination of soil hydraulic parameters and evaluation of water dynamics and nitrate leaching in the unsaturated layered zone: A modeling case study in central Croatia. *Sustain.* 13, 1–20. <https://doi.org/10.3390/su13126688>
- Dorado-Guerra, D.Y., Corzo-Perez, G., Paredes-Arquiola, J., Perez-Martin, M.A., 2022a. Dataset on surface water features of the Júcar River Basin, Valencia (Spain) to predict nitrate concentration. <https://doi.org/10.4121/21588189>
- Dorado-Guerra, D.Y., Corzo-Pérez, G., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., 2022b. Machine learning models to predict nitrate concentration in a river basin. *Environ. Res. Commun.* 4. <https://doi.org/10.1088/2515-7620/acabb7>
- Dorado-Guerra, D.Y., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., Corzo-Pérez, G., Ríos-Rojas, L., 2023. Effect of climate change on the water quality of Mediterranean rivers and alternatives to improve its status. *J. Environ. Manage.* 43, 15. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.119069>
- Dorado-Guerra, D.Y., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., Hermann, H.T., 2021. Integrated surface-groundwater modelling of nitrate concentration in Mediterranean rivers, the Júcar river basin district, Spain. *Sustain.* 13. <https://doi.org/10.3390/su132212835>
- Doung, T., Feurtet-Mazel, A., Coste, M., Dam, K., Boudou, A., 2007. Dynamics of diatom colonization process in some rivers influenced by urban pollution (Hanoi , Vietnam). *Ecol. Indic.* 7, 839–851. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2006.10.003>
- EEA, 2018. European Waters—Assessment of Status And Pressures, Parents and Children Communicating with Society: Managing Relationships Outside of Home. <https://doi.org/10.2800/303664>
- Effrosynidis, D., Arampatzis, A., 2021. An evaluation of feature selection methods for environmental data. *Ecol. Inform.* 61, 101224. <https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2021.101224>
- Efthimiou, G.C., Kovalets, I. V., Argyropoulos, C.D., Venetsanos, A., Andronopoulos, S., Kakosimos, K.E., 2018. Evaluation of an inverse modelling methodology for the prediction of a stationary point pollutant source in complex urban environments. *Build. Environ.* 143, 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.07.003>
- El-Khoury, A., Seidou, O., Lapen, D.R.L., Que, Z., Mohammadian, M., Sunohara, M., Bahram, D., 2015. Combined impacts of future climate and land use changes on discharge, nitrogen and phosphorus loads for a Canadian river basin. *J. Environ. Manage.* 151, 76–86. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.12.012>

- Ennaji, O., Vergütz, L., El Allali, A., 2023. Machine learning in nutrient management: A review. *Artif. Intell. Agric.* 9, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.aiaa.2023.06.001>
- Ensign, S.H., Doyle, M.W., 2006. Nutrient spiraling in streams and river networks 111, 1–13. <https://doi.org/10.1029/2005JG000114>
- EPA, 2012. Guidance for Using PRZM-GW in Drinking Water Exposure Assessments.
- Estrela-Segrelles, C., Gómez-Martínez, G., Pérez-Martín, M.Á., 2021. Risk assessment of climate change impacts on Mediterranean coastal wetlands. Application in Júcar River Basin District (Spain). *Sci. Total Environ.* 790, 148032. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148032>
- Estrela, T., Fidalgo, A., Fullana, J., Maestu, J., Pérez, M.A., Pujante, A.M., 2004. Júcar Pilot River Basin, Provisional Article 5 Report Pursuant to the Water Framework Directive, Confederación Hidrográfica del Júcar Ministerio de Medio Ambiente.
- Estrela, T., Pérez-Martín, M.A., Vargas, & E., 2012. Impacts of climate change on water resources in Spain. *Hydrol. Sci. Journal-Journal des Sci. Hydrol.* 57, 1154–1167. <https://doi.org/10.1080/02626667.2012.702213>
- European Commission, 2020. Farm to Fork Strategy for a fair, healthy and environmentally-friendly food system. Brussels.
- Evans, A.E., Mateo-Sagasta, J., Qadir, M., Boelee, E., Ippolito, A., 2019. Agricultural water pollution: key knowledge gaps and research needs. *Curr. Opin. Environ. Sustain.* 36, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2018.10.003>
- Ewen, J., Geoff, P., OConnell, E., 2000. SHETRAN: Distributed river basin flow and transport modeling system. *J. Hydrol. Eng.* 5, 250–258.
- Ezzati, G., Kyllmar, K., Barron, J., 2023. Long-term water quality monitoring in agricultural catchments in Sweden: Impact of climatic drivers on diffuse nutrient loads. *Sci. Total Environ.* 864, 160978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160978>
- Fabian, P.S., Kwon, H.H., Vithanage, M., Lee, J.H., 2023. Modeling, challenges, and strategies for understanding impacts of climate extremes (droughts and floods) on water quality in Asia: A review. *Environ. Res.* 225, 115617. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115617>
- Fan, J., Yue, W., Wu, L., Zhang, F., Cai, H., Wang, X., Lu, X., Xiang, Y., 2018. Evaluation of SVM, ELM and four tree-based ensemble models for predicting daily reference evapotranspiration using limited meteorological data in different climates of China. *Agric. For. Meteorol.* 263, 225–241. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2018.08.019>
- FAO, IWMI, 2018. More people, more food, worse water? a global review of water pollution from agriculture.
- Fernandes, A.C.P., Fernandes, L.F.S., Terêncio, D.P.S., Cortes, R.M.V., Pacheco, F.A.L., 2019. Seasonal and scale effects of anthropogenic pressures on water quality and ecological integrity: A study in the Sabor River basin (NE Portugal) using partial least squares-path modeling. *Water (Switzerland)* 11. <https://doi.org/10.3390/w11091941>
- Ferreira, D., De Almeida, J.A., Simões, M., Pérez-Martín, M., 2016. Agricultural practices and geostatistical evaluation of nitrate pollution of groundwater in the Júcar River Basin District, Spain. *Emirates J. Food Agric.* 28, 415–424. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2016-04-346>
- Ferrer, J., Pérez-Martín, M.A., Jiménez, S., Estrela, T., Andreu, J., 2012. GIS-based models for

- water quantity and quality assessment in the Júcar River Basin, Spain, including climate change effects. *Sci. Total Environ.* 440, 42–59. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.032>
- Fissore, C., Hobbie, S.E., King, J.Y., McFadden, J.P., Nelson, K.C., Baker, L.A., 2012. The residential landscape: Fluxes of elements and the role of household decisions. *Urban Ecosyst.* 15, 1–18. <https://doi.org/10.1007/s11252-011-0189-0>
- Foglia, A., González-Camejo, J., Radini, S., Sgroi, M., Li, K., Eusebi, A.L., Fatone, F., 2023. Transforming wastewater treatment plants into reclaimed water facilities in water-unbalanced regions. An overview of possibilities and recommendations focusing on the Italian case. *J. Clean. Prod.* 410. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137264>
- Garabaghi, F.H., 2022. Performance Evaluation of Machine Learning Models with Ensemble Learning Approach in Classification of Water Quality Indices Based on Different Subset of Features.
- Geris, J., Comte, J.C., Franchi, F., Petros, A.K., Tirivarombo, S., Selepeng, A.T., Villholth, K.G., 2022. Surface water-groundwater interactions and local land use control water quality impacts of extreme rainfall and flooding in a vulnerable semi-arid region of Sub-Saharan Africa. *J. Hydrol.* 609, 127834. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127834>
- Gervasi, O., Murgante, B., Misra, S., Maria, A., Goos, G., 2022. Computational Science and Its Applications – ICCSA 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-10545-6>
- Ghimire, S., Deo, R.C., Casillas-Pérez, D., Salcedo-Sanz, S., 2022. Boosting solar radiation predictions with global climate models, observational predictors and hybrid deep-machine learning algorithms. *Appl. Energy* 316, 119063. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119063>
- Ghosh, I., Chaudhuri, T.D., 2022. Integrating Navier-Stokes Equation and Neoteric iForest-BorutaShap-Facebook Prophet Framework for Stock Market Prediction: An Application in Indian Context. *Expert Syst. Appl.* 118391. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.118391>
- Giri, S., Mishra, A., Zhang, Z., Lathrop, R.G., Alnahit, A.O., 2021. Meteorological and hydrological drought analysis and its impact on water quality and stream integrity. *Sustain.* 13, 1–24. <https://doi.org/10.3390/su13158175>
- Gómez-Martínez, G., Pérez-Martín, M.A., Estrela-Monreal, T., del-Amo, P., 2018. North Atlantic Oscillation as a Cause of the Hydrological Changes in the Mediterranean (Júcar River, Spain). *Water Resour. Manag.* 32, 2717–2734. <https://doi.org/10.1007/s11269-018-1954-0>
- Gonzalez-Silva, B.M., Nair, A.M., Fiksdal, D.B., Prestvik, J., Østerhus, S.W., 2022. Enhancing nutrient recovery by optimizing phosphorus stripping of bio-P sludge: Experimental analysis and modeling. *J. Water Process Eng.* 48. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102857>
- Gourevitch, J.D., Koliba, C., Rizzo, D.M., Zia, A., Ricketts, T.H., 2021. Quantifying the social benefits and costs of reducing phosphorus pollution under climate change. *J. Environ. Manage.* 293, 112838. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112838>
- Grande, E., Visser, A., Beitz, P., Moran, J., 2019. Examination of nutrient sources and transport in a catchment with an audubon certified golf course. *Water (Switzerland)* 11. <https://doi.org/10.3390/w11091923>
- Grinsven, H.J.M. Van, Bouwman, L., Cassman, K.G., Es, H.M. Van, Mccrackin, M.L., Beusen,

- A.H.W., 2015. Losses of Ammonia and Nitrate from Agriculture and Their Effect on Nitrogen Recovery in the European Union and the United States between 1900 and 2050. *J. Environ. Qual.* <https://doi.org/10.2134/jeq2014.03.0102>
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., 2006. Assessment of Nitrogen and Phosphorus Environmental Pressure at European Scale.
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., Aloe, A., 2012. Changes of nitrogen and phosphorus loads to European seas. *Glob. Chang. Biol.* 18, 769–782. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02576.x>
- Grizzetti, B., Liqueste, C., Pistocchi, A., Vigiak, O., Zulian, G., Bouraoui, F., Roo, A. De, Cardoso, A.C., 2019. Relationship between ecological condition and ecosystem services in European rivers , lakes and coastal waters. *Sci. Total Environ.* 671, 452–465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.155>
- Grizzetti, B., Vigiak, O., Udias, A., Aloe, A., Zanni, M., Bouraoui, F., Pistocchi, A., 2021. How EU policies could reduce nutrient pollution in European inland and coastal waters. *Glob. Environ. Chang.* 69, 102281. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102281>
- Grizzetti, B., Vigiak, O., Udias, A., Aloe, A., Zanni, M., Bouraoui, F., Pistocchi, A., Dorati, C., Friedland, R., De Roo, A., Benitez Sanz, C., Leip, A., Bielza, M., 2021. How EU policies could reduce nutrient pollution in European inland and coastal waters. *Glob. Environ. Chang.* 69, 102281. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102281>
- Gu, X., Sun, H., Tick, G.R., Lu, Y., Zhang, Youkuan, Zhang, Yong, Schilling, K., 2020. Identification and Scaling Behavior Assessment of the Dominant Hydrological Factors of Nitrate Concentrations in Streamflow. *J. Hydrol. Eng.* 25, 06020002. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)he.1943-5584.0001934](https://doi.org/10.1061/(asce)he.1943-5584.0001934)
- Guggenmos, M.R., Daughney, C.J., Jackson, B.M., Morgenstern, U., 2011. Regional-scale identification of groundwater-surface water interaction using hydrochemistry and multivariate statistical methods, Wairarapa Valley, New Zealand. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 15, 3383–3398. <https://doi.org/10.5194/hess-15-3383-2011>
- Gupta, H. V., Kling, H., Yilmaz, K.K., Martinez, G.F., 2009. Decomposition of the mean squared error and NSE performance criteria: Implications for improving hydrological modelling. *J. Hydrol.* 377, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.08.003>
- Ha, N., Nguyen, H.Q., Cung, N., 2020. Estimation of nitrogen and phosphorus concentrations from water quality surrogates using machine learning in the Tri An Reservoir , Vietnam. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08731-2>
- Hara, J., Atique, U., An, K.G., 2020. Multiyear links between water chemistry, algal chlorophyll, drought-flood regime, and nutrient enrichment in a morphologically complex reservoir. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 1–22. <https://doi.org/10.3390/ijerph17093139>
- Harrison, S., McAree, C., Mulville, W., Sullivan, T., 2019. The problem of agricultural ‘diffuse’ pollution: Getting to the point. *Sci. Total Environ.* 677, 700–717. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.169>
- Harvey, Judson W., Gooseff, M., 2015. River corridor science: Hydrologic exchange and ecological consequences from bedforms to basins. *Water Resour. Res.* 51, 6893–6922. <https://doi.org/10.1002/2015WR017617>.Received
- He, S., Wu, J., Wang, D., He, X., 2022. Predictive modeling of groundwater nitrate pollution and evaluating its main impact factors using random forest. *Chemosphere* 290, 133388. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133388>

- Hernandez-Sancho, F., Molinos-Senante, M., Sala-Garrido, R., 2011. Cost modelling for wastewater treatment processes. *Desalination* 268, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.042>
- Hill, A.R., 2019. Groundwater nitrate removal in riparian buffer zones: a review of research progress in the past 20 years. *Biogeochemistry* 143, 347–369. <https://doi.org/10.1007/s10533-019-00566-5>
- Hilton, J., Hare, M.O., Bowes, M.J., Jones, J.I., 2006. How green is my river ? A new paradigm of eutrophication in rivers. *Sci. Total Environ.* 365, 66–83. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.02.055>
- Huang, H., Ouyang, W., Guo, B., Shi, Y., Hao, F., 2014. Vertical and horizontal distribution of soil parameters in intensive agricultural zone and effect on diffuse nitrogen pollution. *Soil Tillage Res.* 144, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.07.006>
- Huang, P., Sauquet, E., Vidal, J.P., Riba, N. Da, 2022. Vulnerability of water resource management to climate change: Application to a Pyrenean valley. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 44, 101241. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101241>
- Hutchins, M.G., Harding, G., Jarvie, H.P., Marsh, T.J., Bowes, M.J., Loewenthal, M., 2020. Intense summer floods may induce prolonged increases in benthic respiration rates of more than one year leading to low river dissolved oxygen. *J. Hydrol.* X 8, 100056. <https://doi.org/10.1016/j.hydroa.2020.100056>
- IGME-DGA, 2012. Trabajos de la Actividad 4 “Identificación y caracterización de la interrelación que se presenta entre aguas subterráneas, cursos fluviales, descargas por manantiales, zonas húmedas y otros ecosistemas naturales de especial interés hídrico”. DHJ. Institut.
- Illueca-Muñoz, J., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, A., Bes-Piá, A., Fajardo-Montañana, V., Martínez-Francisco, F.J., Bernácer-Bonora, I., 2008. Study of different alternatives of tertiary treatments for wastewater reclamation to optimize the water quality for irrigation reuse. *Desalination* 222, 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.157>
- Izzuan, H., Yusri, H., Afhzan, A., Rahim, A., Lailatul, S., Hassan, M., Shairah, I., Halim, A., Abdullah, N.E., 2022. Water Quality Classification Using SVM And XGBoost Method. *IEEE 13th Control Syst. Grad. Res. Colloq.* 231–236.
- Jamei, M., Karbasi, M., Malik, A., 2022. Developing hybrid data-intelligent method using Boruta-random forest optimizer for simulation of nitrate distribution pattern. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2022.107715>
- Jiménez, A., 2017. Evaluación de la calidad del agua en la cuenca del río Guadalquivir mediante técnicas de modelación a gran escala y propuesta de medidas de corrección. *Univ. Politècnica València.*
- Jin, L., Whitehead, P.G., Futter, M.N., Lu, Z., 2012. Modelling the impacts of climate change on flow and nitrate in the River Thames: Assessing potential adaptation strategies. *Hydrol. Res.* 43, 902–916. <https://doi.org/10.2166/nh.2011.080>
- Johanson, R.C., Imhoff, J.C., Kittle, J.L.J., Donigian, A.S.J., 1984. *Hydrological Simulation (HSPF) : Users Manual for Re 8.0* 767.
- Johnston, S.G., Maher, D.T., 2022. Drought, megafires and flood - climate extreme impacts on catchment-scale river water quality on Australia’s east coast. *Water Res.* 218, 118510. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118510>

- Kamrath, B., Yuan, Y., 2023. Streamflow duration curve to explain nutrient export in Midwestern USA watersheds: Implication for water quality achievements. *J. Environ. Manage.* 336, 117598. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117598>
- Karaouzas, I., Smeti, E., Kalogianni, E., Skoulikidis, N.T., 2019. Ecological status monitoring and assessment in Greek rivers : Do macroinvertebrate and diatom indices indicate same responses to anthropogenic pressures ? *Ecol. Indic.* 101, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.011>
- Keany, E., 2021. BorutaShap 1.0.16 [WWW Document]. URL <https://pypi.org/project/BorutaShap/> (accessed 8.5.22).
- Keany, E., 2020. BorutaShap : A wrapper feature selection method which combines the Boruta feature selection algorithm with Shapley values. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.4247618>
- Keller, A.A., Garner, K., Rao, N., Knipping, E., Thomas, J., 2023. Hydrological models for climate-based assessments at the watershed scale: A critical review of existing hydrologic and water quality models. *Sci. Total Environ.* 867, 161209. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161209>
- Kiangala, S.K., Wang, Z., 2021. An effective adaptive customization framework for small manufacturing plants using extreme gradient boosting-XGBoost and random forest ensemble learning algorithms in an Industry 4.0 environment. *Mach. Learn. with Appl.* 4, 100024. <https://doi.org/10.1016/j.mlwa.2021.100024>
- Kim, A., Hak Kim, J., Patel, R., 2022. Modification strategies of membranes with enhanced Anti-biofouling properties for wastewater Treatment: A review. *Bioresour. Technol.* 345, 126501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126501>
- Kleiman, M., Barenholtz, E., Galvin, J., 2021. Screening for Early-Stage Alzheimer’s Disease Using Optimized Feature Sets and Machine Learning. *HHS Public Access* 81, 355–366. <https://doi.org/10.3233/JAD-201377.Screening>
- Kling, H., Fuchs, M., Paulin, M., 2012. Runoff conditions in the upper Danube basin under an ensemble of climate change scenarios. *J. Hydrol.* 424–425, 264–277. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.01.011>
- Konečná, J., Karásek, P., Beitlerová, H., Fučík, P., Kapička, J., Podhrázká, J., Kvítek, T., 2019. Using WaTEM/SEDEM and HEC-HMS models for the simulation of episodic hydrological and erosion events in a small agricultural catchment. *Soil Water Res.* 2019, 1–12. <https://doi.org/10.17221/202/2018-swr>
- Krause, S., Boano, F., Cuthbert, M., Fleckenstein, J.H., Lewandowski, J., 2014. Understanding process dynamics at aquifer-surface water interfaces: An introduction to the special section on new modeling approaches and novel experimental technologies. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* 66, 17. <https://doi.org/10.1029/eo066i003p00017-03>
- Kursa, M.B., Rudnicki, W.R., 2010. Feature selection with the boruta package. *J. Stat. Softw.* 36, 1–13. <https://doi.org/10.18637/jss.v036.i11>
- Lasagna, M., De Luca, D.A., Franchino, E., 2016. Nitrate contamination of groundwater in the western Po Plain (Italy): the effects of groundwater and surface water interactions. *Environ. Earth Sci.* 75, 1–16. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5039-6>
- Latif, S.D., Azmi, M.S.B.N., Ahmed, A.N., Fai, C.M., El-Shafie, A., 2020. Application of Artificial Neural Network for Forecasting Nitrate Concentration as a Water Quality Parameter: A

- Case Study of Feitsui Reservoir, Taiwan. *Int. J. Des. Nat. Ecodynamics* 15, 647–652. <https://doi.org/10.18280/ijdne.150505>
- Ledoux, E., Gomez, E., Monget, J.M., Viavattene, C., Viennot, P., Ducharne, A., Benoit, M., Mignolet, C., Schott, C., Mary, B., 2007. Agriculture and groundwater nitrate contamination in the Seine basin. The STICS-MODCOU modelling chain. *Sci. Total Environ.* 375, 33–47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.002>
- Lee, C.M., Hamm, S.Y., Cheong, J.Y., Kim, K., Yoon, H., Kim, M.S., Kim, J., 2020. Contribution of nitrate-nitrogen concentration in groundwater to stream water in an agricultural head watershed. *Environ. Res.* 184, 109313. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109313>
- Li, J., An, X., Li, Q., Wang, C., Yu, H., Zhou, X., Geng, Y., 2022. Application of XGBoost algorithm in the optimization of pollutant concentration. *Atmos. Res.* 276, 106238. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2022.106238>
- Li, L., Qiao, J., Yu, G., Wang, L., Li, H., Liao, C., Zhu, Z., 2022. Interpretable tree-based ensemble model for predicting beach water quality. *Water Res.* 211, 118078. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118078>
- Li, Y., Huang, Y., Ji, D., Cheng, Y., Nwankwegu, A.S., Paerl, H.W., Tang, C., Yang, Z., Zhao, X., Chen, Y., Li, J., 2022. Storm and floods increase the duration and extent of phosphorus limitation on algal blooms in a tributary of the Three Gorges Reservoir, China. *J. Hydrol.* 607, 127562. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127562>
- Li, Y., Zhang, K., 2018. Pilot scale treatment of polluted surface waters using membrane-aerated biofilm reactor (MABR). *Biotechnol. Equip.* 32, 376–386. <https://doi.org/10.1080/13102818.2017.1399826>
- Li, Zhou, Xiao, J., Evaristo, J., Li, Zhi, 2019. Spatiotemporal variations in the hydrochemical characteristics and controlling factors of streamflow and groundwater in the Wei River of China. *Environ. Pollut.* 254, 113006. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113006>
- Lidón, A., Ramos, C., Ginestar, D., Contreras, W., 2013. Assessment of LEACHN and a simple compartmental model to simulate nitrogen dynamics in citrus orchards. *Agric. Water Manag.* 121, 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2013.01.008>
- Liquete, C., Udias, A., Conte, G., Grizzetti, B., Masi, F., 2016. Integrated valuation of a nature-based solution for water pollution control. Highlighting hidden benefits. *Ecosyst. Serv.* 22, 392–401. <https://doi.org/10.1016/j.ecoser.2016.09.011>
- Lisboa, M.S., Schneider, R.L., Sullivan, P.J., Walter, M.T., 2020. Drought and post-drought rain effect on stream phosphorus and other nutrient losses in the Northeastern USA. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 28, 100672. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2020.100672>
- Liu, L., Dobson, B., Mijic, A., 2023. Optimisation of urban-rural nature-based solutions for integrated catchment water management. *J. Environ. Manage.* 329, 117045. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117045>
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Prog. Oceanogr.* 80, 199–217. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.02.001>
- Lutz, S.R., Mallucci, S., Diamantini, E., Majone, B., Bellin, A., Merz, R., 2016. Hydroclimatic and water quality trends across three Mediterranean river basins. *Sci. Total Environ.* 571, 1392–1406. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.102>

- Ma, M., Zhao, G., He, B., Li, Q., Dong, H., Wang, S., Wang, Z., 2021. XGBoost-based method for flash flood risk assessment. *J. Hydrol.* 598, 126382. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126382>
- Madlala, T., Kanyerere, T., Oberholster, P., Xu, Y., 2019. Application of multi-method approach to assess groundwater–surface water interactions, for catchment management. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 2215–2230. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1819-3>
- Madrigal, J., Solera, A., Suárez-almiñana, S., Paredes-arquiola, J., Andreu, J., Sánchez-quispe, S.T., 2018. Skill assessment of a seasonal forecast model to predict drought events for water resource systems. *J. Hydrol.* 564, 574–587. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.07.046>
- MAGRAMA, M. de A.A. y M.A., 2015. Cambio Climático: Bases Físicas GUÍA RESUMIDA GRUPO DE TRABAJO I DEL QUINTO INFORME DEL IPCC.
- Malagó, A., Bouraoui, F., Grizzetti, B., De Roo, A., 2019. Modelling nutrient fluxes into the Mediterranean Sea. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 22, 100592. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.01.004>
- Malagó, A., Bouraoui, F., Vigiak, O., Grizzetti, B., Pastori, M., 2017. Modelling water and nutrient fluxes in the Danube River Basin with SWAT. *Sci. Total Environ.* 603–604, 196–218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.242>
- Mancuso, G., Bencresciuto, G.F., Lavrić, S., Toscano, A., 2021. Diffuse water pollution from agriculture: A review of nature-based solutions for nitrogen removal and recovery. *Water (Switzerland)* 13, 1–22. <https://doi.org/10.3390/w13141893>
- MAPA, M. de A.P. y A., 2018. Balance del nitrógeno en la agricultura Española. Año 2016. 110.
- Martínková, M., Hesse, C., Krysanova, V., Vetter, T., Hanel, M., 2011. Potential impact of climate change on nitrate load from the Jizera catchment (Czech Republic). *Phys. Chem. Earth* 36, 673–683. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.08.013>
- Massarsky, A., Moon, T.W., Van Der Kraak, G.J., de Souza Machado, A.A., Gillis, P.L., Giacomini, M., Servos, M.R., Wilson, J., Jasinska, E.J., Sultana, T., Goss, G.G., Metcalfe, C.D., Matsumoto, J., Gagné, F., 2015. Assessment of biomarkers for contaminants of emerging concern on aquatic organisms downstream of a municipal wastewater discharge. *Sci. Total Environ.*
- Mayor, Á., Beltran, E., Cortina, J.L., Valderrama, C., 2023. Nitrogen flow analysis in Spain: Perspectives to increase sustainability. *Sci. Total Environ.* 858, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160117>
- McDonald, R.I., Weber, K.F., Padowski, J., Boucher, T., Shemie, D., 2016. Estimating watershed degradation over the last century and its impact on water-treatment costs for the world's large cities. *Proc Natl Acad Sci U S A.* <https://doi.org/10.1073/pnas.1605354113>
- McGrane, S.J., 2016. Impacts of urbanisation on hydrological and water quality dynamics, and urban water management: a review. *Hydrol. Sci. J.* 61, 2295–2311. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1128084>
- McLachlan, P.J., Chambers, J.E., Uhlemann, S.S., Binley, A., 2017. Geophysical characterisation of the groundwater–surface water interface. *Adv. Water Resour.* 109, 302–319. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.09.016>
- Mehdi, B., Ludwig, R., Lehner, B., 2015. Evaluating the impacts of climate change and crop land

- use change on streamflow, nitrates and phosphorus: A modeling study in Bavaria. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 4, 60–90. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2015.04.009>
- Meyer, A.M., Fuenfrocken, E., Kautenburger, R., Cairault, A., Beck, H.P., 2021. Detecting pollutant sources and pathways: High-frequency automated online monitoring in a small rural French/German transborder catchment. *J. Environ. Manage.* 290, 112619. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112619>
- Ministerio para la transición ecológica y el reto Demográfico, M., 2020. Informe de seguimiento de la directiva 91/676/CEE contaminación del agua por nitratos utilizados en la agricultura.
- Miranda, D., Caniani, D., Colucci, M.T., Ostoich, M., 2021. Assessing the fluvial system resilience of the river Bacchiglione to point sources of pollution in Northeast Italy: a novel Water Resilience Index (WRI) approach. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 36775–36792. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13157-5>
- Mishra, A., Alnahit, A., Campbell, B., 2021. Impact of land uses, drought, flood, wildfire, and cascading events on water quality and microbial communities: A review and analysis. *J. Hydrol.* 596, 125707. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125707>
- Mitsch, W.J., Day, J.W., Gilliam, J.W., Groffman, P.M., Hey, D.L., Randall, G.W., Wang, N., 2001. Reducing nitrogen loading to the gulf of Mexico from the Mississippi River Basin: Strategies to counter a persistent ecological problem. *Bioscience* 51, 373–388. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2001\)051\[0373:RNLTG\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2001)051[0373:RNLTG]2.0.CO;2)
- MMA, 2008. Instrucción de Planificación Hidrológica 75–85.
- Moriasi, D., Arnold, J., Van Liew, M., Bingner, R., Harmel, R., Veith, T., 2007. Model evaluation. *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.* 39, 227–234. <https://doi.org/10.1234/590>
- Morris, L., Colombo, V., Hassell, K., Kellar, C., Leahy, P., Long, S.M., Myers, J.H., Pettigrove, V., 2017. Municipal wastewater effluent licensing: A global perspective and recommendations for best practice. *Sci. Total Environ.* 580, 1327–1339. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.096>
- Mosley, L.M., 2015. Drought impacts on the water quality of freshwater systems; review and integration. *Earth-Science Rev.* 140, 203–214. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.010>
- MPR, Ministerio de la presidencia, relaciones con las cortes y memoria democrática, 2022. Real Decreto 47/2022 de 18 enero, sobre protección de las aguas contra la contaminación difusa producida por los nitratos procedentes de las fuentes agrarias, Boe-a-2022-860.
- Munné, A., Prat, N., Solà, C., Bonada, N., Rieradevall, M., 2003. A simple field method for assessing the ecological quality of riparian habitat in rivers and streams : QBR index. *Aquat. Conserv Mar. Freshw. Ecosyst* 163, 147–163. <https://doi.org/10.1002/aqc.529>
- Najah Ahmed, A., Binti Othman, F., Abdulmohsin Afan, H., Khaleel Ibrahim, R., Ming Fai, C., Shabbir Hossain, M., Ehteram, M., Elshafie, A., 2019. Machine learning methods for better water quality prediction. *J. Hydrol.* 578. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124084>
- Nan, X., Lavrić, S., Toscano, A., 2020. Potential of constructed wetland treatment systems for agricultural wastewater reuse under the EU framework. *J. Environ. Manage.* 275. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111219>
- Nasir, N., Kansal, A., Alshaltone, O., Barneih, F., Sameer, M., Shanableh, A., Al-shamma, A., 2022. Journal of Water Process Engineering Water quality classification using machine learning

- algorithms. *J. Water Process Eng.* 48, 102920. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102920>
- Neal, C., Robinson, M., Reynolds, B., Neal, M., Rowland, P., Grant, S., Norris, D., Williams, B., Sleep, D., Lawlor, A., 2010. Hydrology and water quality of the headwaters of the River Severn: Stream acidity recovery and interactions with plantation forestry under an improving pollution climate. *Sci. Total Environ.* 408, 5035–5051. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.047>
- Nikolaidis, N.P., Phillips, G., Poikane, S., Várбірó, G., Bouraoui, F., Malagó, A., Lilli, M., 2022. River and lake nutrient targets that support ecological status: European scale gap analysis and strategies for the implementation of the Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 813. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151898>
- Niswonger, R.G., Panday, S., Ibaraki, M., 2005. MODFLOW-NWT , A Newton Formulation for MODFLOW-2005.
- Nourani, V., Andalib, G., Dąbrowska, D., 2017. Conjunction of wavelet transform and SOM-mutual information data pre-processing approach for AI-based Multi-Station nitrate modeling of watersheds. *J. Hydrol.* 548, 170–183. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.03.002>
- Oduor, B.O., Campo-Bescós, M.Á., Lana-Renault, N., Casali, J., 2023. Effects of climate change on streamflow and nitrate pollution in an agricultural Mediterranean watershed in Northern Spain. *Agric. Water Manag.* 285, 0–11. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2023.108378>
- Oehler, F., Elliott, A.H., 2011. Science of the Total Environment Predicting stream N and P concentrations from loads and catchment characteristics at regional scale: A concentration ratio method. *Sci. Total Environ.* 409, 5392–5402. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.025>
- Ortega-gómez, T., Pérez-martín, M.A., Estrela, T., 2018. Improvement of the drought indicators system in the Júcar River 611, 276–290. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.250>
- Ortega-Reig, M., Sanchis-Ibor, C., Palau-Salvador, G., García-Mollá, M., Avellá-Reus, L., 2017. Institutional and management implications of drip irrigation introduction in collective irrigation systems in Spain. *Agric. Water Manag.* 187, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2017.03.009>
- Panagopoulos, Y., Georgiou, E., Grammatikogiannis, A., Polizo, E., Mimikou, M., 2008. Impacts of Human Interaction on the Sediment Transport Processes in the Arachthos River Basin, Western Greece. *Eur. Water* 21, 3–15.
- Panagopoulos, Y., Makropoulos, C., Mimikou, M., 2011. Diffuse Surface Water Pollution: Driving Factors for Different Geoclimatic Regions. *Water Resour. Manag.* 25, 3635–3660. <https://doi.org/10.1007/s11269-011-9874-2>
- Pang, S., Wang, X., Melching, C.S., Guo, H., Li, W., 2022. Identification of multilevel priority management areas for diffuse pollutants based on streamflow continuity in a water-deficient watershed. *J. Clean. Prod.* 351, 131322. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131322>
- Pang, X., Gao, Y., Guan, M., 2023. Linking downstream river water quality to urbanization signatures in subtropical climate. *Sci. Total Environ.* 870, 161902. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161902>
- Parajuli, P.B., Risal, A., 2021. Evaluation of climate change on streamflow, sediment, and nutrient load at watershed scale. *Climate* 9. <https://doi.org/10.3390/cli9110165>

- Pardo-Igúzquiza, E., Collados-Lara, A.J., Pulido-Velazquez, D., 2019. Potential future impact of climate change on recharge in the Sierra de las Nieves (southern Spain) high-relief karst aquifer using regional climate models and statistical corrections. *Environ. Earth Sci.* 78, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8594-4>
- Paredes-Arquiola, J., 2021. Manual técnico del modelo respuesta rápida del estado ambiental (R2EA) de masas de agua superficiales continentales.
- Paredes-Arquiola, J., Andreu-Álvarez, J., Martín-Monerris, M., Solera, A., 2010. Water Quantity and Quality Models Applied to the Júcar River Basin, Spain. *Water Resour. Manag.* 24, 2759–2779. <https://doi.org/10.1007/s11269-010-9578-z>
- Paredes, I., Otero, N., Soler, A., Green, A.J., Soto, D.X., 2020. Agricultural and urban delivered nitrate pollution input to Mediterranean temporary freshwaters. *Agric. Ecosyst. Environ.* 294, 106859. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.106859>
- Park, S.S., Lee, Y.S., 2002. A water quality modeling study of the Nakdong River, Korea. *Ecol. Modell.* 152, 65–75. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(01\)00489-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(01)00489-6)
- Paz, J.M.D., Delgado, J.A., Ramos, C., Shaffer, M.J., Barbarick, K.K., 2009. Use of a new GIS nitrogen index assessment tool for evaluation of nitrate leaching across a Mediterranean region. *J. Hydrol.* 365, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.11.022>
- Peiró-Signes, Á., Segarra-Oña, M., Trull-Domínguez, Ó., Sánchez-Planelles, J., 2022. Exposing the ideal combination of endogenous–exogenous drivers for companies’ ecoinnovative orientation: Results from machine-learning methods. *Socioecon. Plann. Sci.* 79. <https://doi.org/10.1016/j.seps.2021.101145>
- Peña-Guerrero, M., Nauditt, A., Ribbe, L., Meza, F., 2020. Drought impacts on water quality and potential implications for agricultural production in the Maipo River Basin , Central Chile. *Hydrol. Sci. J.* 65. <https://doi.org/10.1080/02626667.2020.1711911>
- Peral García, C., Navascués Fernández-Victorio, B., Ramos Calzado, P., 2021. Serie de precipitación diaria en rejilla con fines climáticos. *Ser. precipitación diaria en rejilla con fines climáticos.* <https://doi.org/10.31978/014-17-009-5>
- Pérez-Martín, M. ángel, Vicent-Pastor, P., Miñana-Albanell, C., Estrela-Segrelles, C., 2022. Climate Change Adaptation Plan in the Júcar River Basin District, Spain 3219–3226. <https://doi.org/10.3850/IAHR-39WC2521711920221668>
- Pérez-Martín, M.Á., Benedito-Castillo, S., 2023. Fertigation to recover nitrate-polluted aquifer and improve a long time eutrophicated lake, Spain. *Sci. Total Environ.* 894, 165020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165020>
- Pérez-Martín, M.A., Estrela, T., Andreu, J., Ferrer, J., 2014. Modeling water resources and river-aquifer interaction in the Júcar River Basin, Spain. *Water Resour. Manag.* 28, 4337–4358. <https://doi.org/10.1007/s11269-014-0755-3>
- Pérez-Martín, M.A., Estrela, T., del-Amo, P., 2016. Measures required to reach the nitrate objectives in groundwater based on a long-term nitrate model for large river basins (Júcar, Spain). *Sci. Total Environ.* 566–567, 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.206>
- Pérez Martín, M.Á., Estrela Segrelles, C., 2022. Plan de Adaptación al Cambio Climático de la Demarcación del Júcar.
- Petersen, R.J., Blicher-Mathiesen, G., Rolighed, J., Andersen, H.E., Kronvang, B., 2021. Three

- decades of regulation of agricultural nitrogen losses: Experiences from the Danish Agricultural Monitoring Program. *Sci. Total Environ.* 787, 147619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147619>
- Poikane, S., Kelly, M.G., Salas, F., Pitt, J., Jarvie, H.P., Claussen, U., Leujak, W., Lyche, A., Teixeira, H., Phillips, G., 2019a. Science of the Total Environment Nutrient criteria for surface waters under the European Water Framework Directive : Current state-of-the-art , challenges and future outlook. *Sci. Total Environ.* 695, 133888. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133888>
- Poikane, S., Kelly, M.G., Salas, F., Pitt, J., Jarvie, H.P., Claussen, U., Leujak, W., Lyche, A., Teixeira, H., Phillips, G., 2019b. Nutrient criteria for surface waters under the European Water Framework Directive : Current state-of-the-art , challenges and future outlook. *Sci. Total Environ.* 695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133888>
- Poikane, S., Várбірó, G., Kelly, M.G., Birk, S., Phillips, G., 2021. Estimating river nutrient concentrations consistent with good ecological condition: More stringent nutrient thresholds needed. *Ecol. Indic.* 121. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.107017>
- Pokhrel, Y., Felfelani, F., Satoh, Y., Boulange, J., Burek, P., Gädeke, A., Gerten, D., Gosling, S.N., Grillakis, M., Gudmundsson, L., Hanasaki, N., Kim, H., Koutroulis, A., Liu, J., Papadimitriou, L., Schewe, J., Müller Schmied, H., Stacke, T., Telteu, C.E., Thiery, W., Veldkamp, T., Zhao, F., Wada, Y., 2021. Global terrestrial water storage and drought severity under climate change. *Nat. Clim. Chang.* 11, 226–233. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-00972-w>
- Puczko, K., Jekatierynczuk-Rudczyk, E., 2020. Extreme Hydro-Meteorological Events Influence to Water Quality of Small Rivers in Urban Area: A Case Study in Northeast Poland. *Sci. Rep.* 10, 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67190-4>
- Qiu, J., Shen, Z., Xie, H., 2023. Drought impacts on hydrology and water quality under climate change. *Sci. Total Environ.* 858, 159854. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159854>
- Radini, S., González-Camejo, J., Andreola, C., Eusebi, A.L., Fatone, F., 2023. Risk management and digitalisation to overcome barriers for safe reuse of urban wastewater for irrigation – A review based on European practice. *J. Water Process Eng.* 53. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103690>
- Rafiei, V., Nejadhashemi, A.P., Mushtaq, S., Bailey, R.T., An-vo, D., 2022. Groundwater-surface water interactions at wetland interface : Advancement in catchment system modeling. *Environ. Model. Softw.* 152, 105407. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2022.105407>
- Räisänen, J., Rätty, O., 2013. Projections of daily mean temperature variability in the future: Cross-validation tests with ENSEMBLES regional climate simulations. *Clim. Dyn.* 41, 1553–1568. <https://doi.org/10.1007/S00382-012-1515-9/FIGURES/13>
- Ramos, C., Agut, A., Lidón, A.L., 2002. Nitrate leaching in important crops of the Valencian Community region (Spain). *Environ. Pollut.* 118, 215–223. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00314-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00314-1)
- Ramprasad, C., Smith, C.S., Memon, F.A., Philip, L., 2017. Removal of chemical and microbial contaminants from greywater using a novel constructed wetland: GROW. *Ecol. Eng.* 106, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.05.022>
- Raelison, O.D., Valenca, R., Lee, A., Karim, S., Webster, J.P., Poulin, B.A., Mohanty, S.K., 2023. Wildfire impacts on surface water quality parameters: Cause of data variability and reporting needs. *Environ. Pollut.* 317, 120713.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120713>

- Reading, L.P., Bajracharya, K., Wang, J., 2019. Simulating deep drainage and nitrate leaching on a regional scale: implications for groundwater management in an intensively irrigated area. *Irrig. Sci.* 37, 561–581. <https://doi.org/10.1007/s00271-019-00636-4>
- Rivadeneira Vera, J.F., Zambrano Mera, Y.E., Pérez-Martín, M.Á., 2020. Adapting water resources systems to climate change in tropical areas: Ecuadorian coast. *Sci. Total Environ.* 703, 135554. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135554>
- Rizzo, A., Sarti, C., Nardini, A., Conte, G., Masi, F., Pistocchi, A., 2023. Nature-based solutions for nutrient pollution control in European agricultural regions: A literature review. *Ecol. Eng.* 186, 106772. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2022.106772>
- Rodriguez-Galiano, V., Mendes, M.P., Garcia-Soldado, M.J., Chica-Olmo, M., Ribeiro, L., 2014. Predictive modeling of groundwater nitrate pollution using Random Forest and multisource variables related to intrinsic and specific vulnerability: A case study in an agricultural setting (Southern Spain). *Sci. Total Environ.* 476–477, 189–206. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.001>
- Rodriguez-galiano, V.F., Luque-espinar, J.A., Chica-olmo, M., Mendes, M.P., 2018. Feature selection approaches for predictive modelling of groundwater nitrate pollution: An evaluation of filters, embedded and wrapper methods. *Sci. Total Environ.* 624, 661–672. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.152>
- Romero-Matos, J., Cánovas, C.R., Macías, F., Pérez-López, R., León, R., Millán-Becerro, R., Nieto, J.M., 2023. Wildfire effects on the hydrogeochemistry of a river severely polluted by acid mine drainage. *Water Res.* 233. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119791>
- Romero, E., Garnier, J., Billen, G., Peters, F., Lassaletta, L., 2016. Water management practices exacerbate nitrogen retention in Mediterranean catchments. *Sci. Total Environ.* 573, 420–432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.007>
- Romero, E., Garnier, J., Lassaletta, L., Billen, G., Le Gendre, R., Riou, P., Cugier, P., 2013. Large-scale patterns of river inputs in southwestern Europe: Seasonal and interannual variations and potential eutrophication effects at the coastal zone. *Biogeochemistry* 113, 481–505. <https://doi.org/10.1007/s10533-012-9778-0>
- Romero, I., Moragues, M., González del Río, J., Hermosilla, Z., Sánchez-Arcilla, A., Sierra, J.P., Mössö, C., 2007. Nutrient Behavior in the Júcar Estuary and Plume. *J. Coast. Res.* 10047, 48–55. <https://doi.org/10.2112/1551-5036-47.sp1.48>
- Rotiroti, M., Sacchi, E., Caschetto, M., Zanotti, C., Fumagalli, L., Biasibetti, M., Bonomi, T., Leoni, B., 2023. Groundwater and surface water nitrate pollution in an intensively irrigated system: Sources, dynamics and adaptation to climate change. *J. Hydrol.* 623, 129868. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129868>
- Rust, A.J., Hogue, T.S., Saxe, S., McCray, J., 2018. Post-fire water-quality response in the western United States. *Int. J. Wildl. Fire* 27, 203–216. <https://doi.org/10.1071/WF17115>
- Sathya, R., Arasu, M.V., Al-Dhabi, N.A., Vijayaraghavan, P., Ilavenil, S., Rejiniemon, T.S., 2023. Towards sustainable wastewater treatment by biological methods – A challenges and advantages of recent technologies. *Urban Clim.* 47, 101378. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101378>
- Seidenfaden, I.K., Sonnenborg, T.O., Børgesen, C.D., Trolle, D., Olesen, J.E., Refsgaard, J.C., 2022. Impacts of land use, climate change and hydrological model structure on nitrate fluxes:

- Magnitudes and uncertainties. Sci. Total Environ. 830. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154671>
- Serpa, D., Nunes, J.P., Keizer, J.J., Abrantes, N., 2017. Impacts of climate and land use changes on the water quality of a small Mediterranean catchment with intensive viticulture. Environ. Pollut. 224, 454–465. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.026>
- Serrano, M.A., Cobos, M., Magaña, P.J., Díez-Minguito, M., 2020. Sensitivity of Iberian estuaries to changes in sea water temperature, salinity, river flow, mean sea level, and tidal amplitudes. Estuar. Coast. Shelf Sci. 236. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106624>
- Shahhosseini, M., Martinez-Feria, R.A., Hu, G., Archontoulis, S. V., 2019. Maize yield and nitrate loss prediction with machine learning algorithms. Environ. Res. Lett. 14. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab5268>
- Shehata, N., Egirani, D., Olabi, A.G., Inayat, A., Abdelkareem, M.A., Chae, K.J., Sayed, E.T., 2023. Membrane-based water and wastewater treatment technologies: Issues, current trends, challenges, and role in achieving sustainable development goals, and circular economy. Chemosphere 320. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137993>
- Shi, Z., Qin, S., Zhang, C., Chiu, Y., Zhang, L., 2020. The Impacts of Water Pollution Emissions on Public Health in 30 Provinces of China. Healthcare 8, 119. <https://doi.org/10.3390/healthcare8020119>
- Sieling, K., Kage, H., 2006. N balance as an indicator of N leaching in an oilseed rape – winter wheat – winter barley rotation 115, 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.01.011>
- Singh, B., Craswell, E., 2021. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water : an increasingly pervasive global problem. SN Appl. Sci. 3, 1–24. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04521-8>
- Singh, S., Anil, A.G., Kumar, V., Kapoor, D., Subramanian, S., Singh, J., Ramamurthy, P.C., 2022a. Nitrates in the environment: A critical review of their distribution, sensing techniques, ecological effects and remediation. Chemosphere 287, 131996. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131996>
- Singh, S., Anil, A.G., Kumar, V., Kapoor, D., Subramanian, S., Singh, J., Ramamurthy, P.C., 2022b. Nitrates in the environment : A critical review of their distribution , sensing techniques , ecological effects and remediation. Chemosphere 287, 131996. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131996>
- Singha, S., Pasupuleti, S., Singha, S.S., Singh, R., Kumar, S., 2021. Prediction of groundwater quality using efficient machine learning technique. Chemosphere 276, 130265. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130265>
- Sinha, E., Michalak, A.M., Balaji, V., 2017. Eutrophication will increase during the 21st century as a result of precipitation changes. Science (80-.). 357, 1–5. <https://doi.org/10.1126/science.aan2409>
- Sinha, E., Michalak, A.M., Calvin, K. V., Lawrence, P.J., 2019. Societal decisions about climate mitigation will have dramatic impacts on eutrophication in the 21 st century. Nat. Commun. 10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08884-w>
- Slater, L., Villarini, G., Archfield, S., Faulkner, D., Lamb, R., Khouakhi, A., Yin, J., 2021. Global Changes in 20-Year, 50-Year, and 100-Year River Floods. Geophys. Res. Lett. 48, 1–10. <https://doi.org/10.1029/2020GL091824>

- Smith, H.G., Sheridan, G.J., Lane, P.N.J., Nyman, P., Haydon, S., 2011. Wildfire effects on water quality in forest catchments: A review with implications for water supply. *J. Hydrol.* 396, 170–192. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.10.043>
- Smol, M., Adam, C., Preisner, M., 2020. Circular economy model framework in the European water and wastewater sector. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 22, 682–697. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00960-z>
- Sokolova, M., Lapalme, G., 2009. A systematic analysis of performance measures for classification tasks. *Inf. Process. Manag.* 45, 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.ipm.2009.03.002>
- Suárez-Almiñana, S., Paredes-Arquiola, J., Andreu, J., Solera, A., 2021. Climate change effect on water quality in the Júcar River Basin. *Ing. del Agua* 25, 75–95. <https://doi.org/10.4995/ia.2021.14644>
- Sun, S., Zhang, J., Cai, C., Cai, Z., Li, X., Wang, R., 2020. Coupling of non-point source pollution and soil characteristics covered by *Phyllostachys edulis* stands in hilly water source area. *J. Environ. Manage.* 268, 110657. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.110657>
- Tallaksen, L., Van Lanen, H., Hisdal, H., 2004. *Hydrological Drought: Processes and Estimation Methods for Streamflow and ...* - Google Libros. Elsevier B.V., Amsterdam.
- Tan, X., Zhang, Q., Burford, M.A., Sheldon, F., Bunn, S.E., 2017. Benthic Diatom Based Indices for Water Quality Assessment in Two Subtropical Streams. *Front. Microbiol.* 8601file:///C:/Users/A315-21-99M2/Documents/Articulo Artif. Intell. Intell. 8. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00601>
- Tavakoly, A.A., Habets, F., Saleh, F., Yang, Z.L., Bourgeois, C., Maidment, D.R., 2019. An integrated framework to model nitrate contaminants with interactions of agriculture, groundwater, and surface water at regional scales: The STICS–EauDyssée coupled models applied over the Seine River Basin. *J. Hydrol.* 568, 943–958. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.11.061>
- Temino-Boes, R., García-Bartual, R., Romero, I., Romero-Lopez, R., 2021. Future trends of dissolved inorganic nitrogen concentrations in Northwestern Mediterranean coastal waters under climate change. *J. Environ. Manage.* 282, 111739. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111739>
- Teng, Y., Hu, B., Zheng, J., Wang, J., Zhai, Y., Zhu, C., 2018. Water quality responses to the interaction between surface water and groundwater along the Songhua River, NE China. *Hydrogeol. J.* 26, 1591–1607. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1738-x>
- TetraTech Inc., 2018. Assessment of surface water model maintenance and support status 61, Contract Number #EP-C-14–016.
- Thornhill, I., Ho, J.G., Zhang, Y., Li, H., Ho, K.C., Miguel-Chinchilla, L., Loiselle, S.A., 2017. Prioritising local action for water quality improvement using citizen science; a study across three major metropolitan areas of China. *Sci. Total Environ.* 584–585, 1268–1281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.200>
- Tomperi, J., Koivuranta, E., Leiviskä, K., 2017. Journal of Water Process Engineering Predicting the effluent quality of an industrial wastewater treatment plant by way of optical monitoring. *J. Water Process Eng.* 16, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.02.004>
- Tong, S.T.Y., Sun, Y., Ranatunga, T., He, J., Yang, Y.J., 2012. Predicting plausible impacts of sets

- of climate and land use change scenarios on water resources. *Appl. Geogr.* 32, 477–489. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOG.2011.06.014>
- Trang, N.T.T., Shrestha, S., Shrestha, M., Datta, A., Kawasaki, A., 2017. Evaluating the impacts of climate and land-use change on the hydrology and nutrient yield in a transboundary river basin: A case study in the 3S River Basin (Sekong, Sesan, and Srepok). *Sci. Total Environ.* 576, 586–598. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.138>
- Tyrallis, H., Papacharalampous, G., Langousis, A., 2019. A Brief Review of Random Forests for Water Scientists and Practitioners and Their Recent History in Water Resources. *Water* (Switzerland).
- Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., Lewis, K.A., 2021. A broad-scale spatial analysis of the environmental benefits of fertiliser closed periods implemented under the Nitrates Directive in Europe. *J. Environ. Manage.* 299, 113674. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113674>
- Uclés, J., 2016. Evaluación de la calidad del agua en la cuenca del río Ebro mediante técnicas de modelación a gran escala y propuesta de medidas de corrección.
- Vagheei, H., Laini, A., Veza, P., Palau-Salvador, G., Boano, F., 2023. Climate change impact on the ecological status of rivers: The case of Albaida Valley (SE Spain). *Sci. Total Environ.* 893. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164645>
- Valerio, C., Stefano, L. De, Martínez-muñoz, G., Garrido, A., 2021. Science of the Total Environment A machine learning model to assess the ecosystem response to water policy measures in the Tagus River Basin (Spain). *Sci. Total Environ.* 750, 141252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141252>
- Van Loon, A.F., 2015a. Hydrological drought explained. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 2, 359–392. <https://doi.org/10.1002/WAT2.1085>
- Van Loon, A.F., 2015b. Hydrological drought explained. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 2, 359–392. <https://doi.org/10.1002/WAT2.1085>
- Van Rossum, G., 1999. Python/C API Reference Manual.
- Vázquez, S., 2017. Mejoras de la componente Subterránea y la relación río-acuífero del modelo PATRICAL en el ámbito de la Confederación Hidrográfica del Júcar. <http://www.mendeley.com/research/trabajo-fin-grado-3/> 2014–2015.
- Venkataraju, A., Arumugam, D., Stepan, C., Kiran, R., Peters, T., 2023. A review of machine learning techniques for identifying weeds in corn. *Smart Agric. Technol.* 3, 100102. <https://doi.org/10.1016/j.atech.2022.100102>
- Vergara, J.R., Estévez, P.A., 2014. A review of feature selection methods based on mutual information. *Neural Comput. Appl.* 24, 175–186. <https://doi.org/10.1007/s00521-013-1368-0>
- Vigiak, O., Udías, A., Grizzetti, B., Zanni, M., Aloe, A., Weiss, F., Hristov, J., Bisselink, B., de Roo, A., Pistocchi, A., 2023. Recent regional changes in nutrient fluxes of European surface waters. *Sci. Total Environ.* 858. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160063>
- Vigiak, O., Udías, A., Pistocchi, A., Zanni, M., Aloe, A., Grizzetti, B., 2021. Probability maps of anthropogenic impacts affecting ecological status in European rivers. *Ecol. Indic.* 126, 107684. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107684>
- Vystavna, Y., Paule-Mercado, M.C., Schmidt, S.I., Hejzlar, J., Porcal, P., Matiatos, I., 2023.

- Nutrient dynamics in temperate European catchments of different land use under changing climate. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 45, 101288. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101288>
- Wang, S., Wang, A., Yang, D., Gu, Y., Tang, L., Sun, X., 2023. Understanding the spatiotemporal variability in nonpoint source nutrient loads and its effect on water quality in the upper Xin'an river basin, Eastern China. *J. Hydrol.* 621, 129582. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129582>
- Wang, X., Liu, X., Wang, L., Yang, J., Wan, X., Liang, T., 2022. A holistic assessment of spatiotemporal variation, driving factors, and risks influencing river water quality in the northeastern Qinghai-Tibet Plateau. *Sci. Total Environ.* 100061. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157942>
- Whitehead, P.G., Jin, L., Bussi, G., Voepel, H.E., Darby, S.E., Vasilopoulos, G., Manley, R., Rodda, H., Hutton, C., Hackney, C., Tri, V.P.D., Hung, N.N., 2019. Water quality modelling of the Mekong River basin: Climate change and socioeconomics drive flow and nutrient flux changes to the Mekong Delta. *Sci. Total Environ.* 673, 218–229. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.315>
- Whitehead, P.G., Wade, A.J., Butterfield, D., 2009. Potential impacts of climate change on water quality and ecology in six UK Rivers. *Hydrol. Res.* 40, 113–122. <https://doi.org/10.2166/nh.2009.078>
- Wiering, M., Liefferink, D., Boezeman, D., Kaufmann, M., Crabbé, A., Kurstjens, N., 2020. The wicked problem the water framework directive cannot solve. The governance approach in dealing with pollution of nutrients in surface water in the Netherlands, Flanders, Lower Saxony, Denmark and Ireland. *Water (Switzerland)* 12. <https://doi.org/10.3390/W12051240>
- Wilks, D., 2007. Statistical methods in the atmospheric sciences, Meteorological Applications. <https://doi.org/10.1002/met.16>
- Worqlul, A.W., Ayana, E.K., Yen, H., Jeong, J., MacAlister, C., Taylor, R., Gerik, T.J., Steenhuis, T.S., 2018. Evaluating hydrologic responses to soil characteristics using SWAT model in a paired-watersheds in the Upper Blue Nile Basin. *Catena* 163, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.12.040>
- Wu, R., Painumkal, J.T., Volk, J.M., Liu, S., 2017. Parameter Estimation of Nonlinear Nitrate Prediction Model Using Genetic Algorithm 1893–1899.
- Wuijts, S., Claessens, J., Farrow, L., Doody, D.G., Klages, S., Christophoridis, C., Cvejić, R., Glavan, M., Nesheim, I., Platjouw, F., Wright, I., Rowbottom, J., Graversgaard, M., van den Brink, C., Leitão, I., Ferreira, A., Boekhold, S., 2021. Protection of drinking water resources from agricultural pressures: Effectiveness of EU regulations in the context of local realities. *J. Environ. Manage.* 287. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112270>
- Xiao, J., Jin, Z., Wang, J., 2014. Assessment of the hydrogeochemistry and groundwater quality of the tarim river basin in an extreme arid region, NW China. *Environ. Manage.* 53, 135–146. <https://doi.org/10.1007/s00267-013-0198-2>
- Yan, T., Zhang, P., Feng, Q., Khoshnevisan, B., Sun, Q., Shi, H., 2023. Long-term variations in external phosphorus inputs and riverine phosphorus export in a typical arid and semiarid irrigation watershed. *J. Environ. Manage.* 342, 118065. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118065>

- Yin, S., Gao, G., Li, Y., Xu, Y.J., Turner, R.E., Ran, L., Wang, X., Fu, B., 2023. Long-term trends of streamflow, sediment load and nutrient fluxes from the Mississippi River Basin: Impacts of climate change and human activities. *J. Hydrol.* 616. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128822>
- Yuan, L., Sinshaw, T., Forshay, K.J., 2020. Review of Watershed-Scale Water Quality and Nonpoint Source Pollution Models. *Geosci.* 1–33.
- Yuan, W., Liu, Q., Song, S., Lu, Y., Yang, S., Fang, Z., Shi, Z., 2023. A climate-water quality assessment framework for quantifying the contributions of climate change and human activities to water quality variations. *J. Environ. Manage.* 333. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117441>
- Zamani Joharestani, M., Cao, C., Ni, X., Bashir, B., Talebiesfandarani, S., 2019. PM2.5 Prediction Based on Random Forest, XGBoost, and Deep Learning Using Multisource Remote Sensing Data Mehdi 6425–6432.
- Zhang, S., Hou, X., Wu, C., Zhang, C., 2020. Impacts of climate and planting structure changes on watershed runoff and nitrogen and phosphorus loss. *Sci. Total Environ.* 706, 134489. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134489>
- Zhong, L., Hu, L., Zhou, H., 2019. Deep learning based multi-temporal crop classification. *Remote Sens. Environ.* 221, 430–443. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2018.11.032>
- Zhou, X., Jomaa, S., Yang, X., Merz, R., Wang, Y., Rode, M., 2022. Exploring the relations between sequential droughts and stream nitrogen dynamics in central Germany through catchment-scale mechanistic modelling. *J. Hydrol.* 614, 128615. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128615>
- Zhu, M., Wang, J., Yang, X., Zhang, Y., Zhang, L., Ren, H., Wu, B., Ye, L., 2022a. A review of the application of machine learning in water quality evaluation. *Eco-Environment Heal.* 1, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.06.001>
- Zhu, M., Wang, J., Yang, X., Zhang, Y., Zhang, L., Ren, H., Wu, B., Ye, L., 2022b. A review of the application of machine learning in water quality evaluation. *Eco-Environment Heal.* 1, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.06.001>
- Zou, X.-Y., Peng, X.-Y., Zhao, X.-X., Chang, C.-P., 2022. The impact of extreme weather events on water quality: international evidence. *Nat. Hazards* 115. <https://doi.org/10.1007/s11069-022-05548-9>
- Zufiaurre, R., Martín-Ramos, P., Cuchí, J.A., 2019. Nitrates in groundwater of small shallow aquifers in the western side of Hoya de Huesca (NE Spain). *Agronomy* 10. <https://doi.org/10.3390/agronomy10010022>

5 Discusión de resultados

Los principales resultados de la tesis doctoral se presentan en este capítulo. En la primera sección se presenta la caracterización de las fuentes y cargas de contaminantes en los sistemas de explotación de la DHJ. También se muestra el desempeño del acople de los modelos en la modelización del estado de los contaminantes y su variación espacial y estacional. La segunda sección está dedicada a los resultados obtenidos después de incorporar en los modelos las variaciones de temperatura y precipitación a largo plazo, específicamente se obtuvo el efecto en el estado de las masas de agua generado por estos cambios en el periodo 2070-2100. En la tercera sección se abordan diferentes escenarios de reducción de la carga puntual y difusa y su efecto en el estado de las masas de agua. Por último, se presentan los resultados obtenidos de aplicar diferentes métodos de selección de características y algoritmos de aprendizaje supervisado en la predicción de la concentración de nitratos.

5.1 Modelización de la contaminación en las masas de agua superficiales de la DHJ

5.1.1 Cargas difusas y puntuales

Las cargas difusas y puntuales generadas en cada uno de los sistemas de explotación por contaminantes se muestran en la tabla 3. La carga de nitratos generada por contaminación difusa corresponde al 97% de la carga total en las masas de agua superficiales, a pesar de que la zona agrícola solo ocupa el 31% del uso del suelo en la demarcación. La carga total estimada en la DHJ es 7.4 Kg NO₃/ha (correspondientes a 32.5 x 10³ ton NO₃/año durante el periodo 1980-2018).

Tabla 3. Carga por contaminación difusa y puntual de nutrientes y DBO5 por sistemas de explotación en la DHJ.

Sistema de explotación	Nitrato CD	Nitrato CP	Nitrato Total	Amonio	DBO ₅	Fosforo
	(kg/ha/año)			(g/ha/año)		
Cenia	6.0	0.0	6.0	20.7	57.5	5.3
Júcar	7.3	0.1	7.4	71.2	287.1	19.3
Marina Alta	19.4	0.2	<u>19.6</u>	42.3	125.1	16.5
Marina Baja	9.2	0.7	9.8	<u>206.7</u>	<u>432.6</u>	<u>97.5</u>
Mijares	7.0	0.2	7.2	65.4	92.3	17.6
Palancia	6.5	0.1	6.6	37.8	90.4	16.7
Serpis	14.8	1.8	<u>16.6</u>	<u>724.7</u>	<u>421.7</u>	<u>78.7</u>
Turia	8.1	0.3	8.4	130.6	290.5	<u>37.7</u>
Vinalopó	2.0	0.5	2.5	<u>222.0</u>	193.7	<u>49.3</u>
DHJ Global	7.4	0.2	7.6	104.1	245.3	26.0

Hay una alta variabilidad en el aporte de cargas difusas y puntuales entre los diferentes sistemas de explotación (tabla 3). Al revisar la relación entre la carga de nitratos modelada y la superficie de las cuencas, encontramos que en los sistemas donde predomina la agricultura

intensiva y superficies artificiales hay una carga alta de nitratos por superficie. Por ejemplo, en los sistemas Serpis y Marina Alta, la agricultura representa el 37%, y el 34% respectivamente del área total, obteniendo la carga por superficie más alta de la demarcación. En Mijares y Palancia donde las zonas forestales y espacios abiertos ocupan aproximadamente un 65% del área total del sistema se obtuvieron cargas de nitrato por superficie por debajo del valor reportado para toda la demarcación. La carga por superficie de amonio y fosforo se encuentra por encima del promedio de la demarcación en los sistemas Turia, Marina Baja, Serpis, y Vinalopó, donde las superficies urbanas representan el 4.5%, 9.5%, 4.8% y 8.8% del área total. La carga por superficie de DBO₅ es mayor al promedio de la demarcación en Júcar, Turia, Marina Baja, y Serpis.

5.1.2 Desempeño del modelo en la clasificación del estado de los contaminantes

En la figura 14 se comparan las masas de agua en buen estado (por debajo del umbral) y en mal estado (por encima del umbral) para los contaminantes observados y simulados para el periodo 1990-2018. La predicción del estado de los contaminantes de las aguas superficiales se ajusta bien a los valores observados, excepto en los primeros años de la serie temporal, en los que los datos simulados no representan las masas de agua en mal estado. Los periodos con menos datos pueden atribuirse a las sequías (1991-1996, 1997-2001, 2004-2007, 2013-2014; Confederación Hidrográfica del Júcar, 2018), particularmente en 2005 debido a precipitaciones significativamente bajas. Durante estos intervalos, muchos arroyos intermitentes pueden no haber contenido agua en el momento del muestreo. Las series temporales observadas de amonio y DBO₅ indican un descenso en el número de masas de agua en mal estado a lo largo del tiempo.

Para evaluar el desempeño del acople de los modelos en la clasificación del estado de los contaminantes se usó una matriz de confusión, y de acuerdo a los resultados obtenidos se calcularon los indicadores, la metodología utilizada se encuentra descrita en (Dorado-Guerra et al., 2021). Los índices obtenidos por cada contaminante utilizando la matriz de confusión se muestran en la figura 15. Los resultados de la matriz de confusión, la carga por contaminación difusa de nitratos y las cargas puntuales se encuentran en la figura 16.

La precisión de los modelos para clasificar el estado de nitratos es de 0,81 en la DHJ, oscilando entre 0,64 y 0,99 entre cuencas. Cenia y Marina Alta fueron las cuencas con menor precisión, mientras que Mijares, Palancia, Turia y Marina Baja estuvieron cerca del óptimo. El indicador BIAS reportó que el estado de nitratos en las cuencas del Mijares, Palancia, Turia, Júcar, Marina Alta y Marina Baja no tiene sesgo o se encuentran ligeramente sesgadas. Serpis y Vinalopó obtuvieron valores por encima del óptimo, lo que indica que los modelos sobrestimaron la concentración de nitrato, mientras que en Cenia se subestimó la concentración de nitrato. El indicador SR muestra el porcentaje de masas de agua que se simularon correctamente en buen estado, es decir, con la concentración por debajo del umbral permitido (verdadero positivo, VP). El SR osciló entre 0,58 y 0,99, se obtuvieron los valores más altos en Cenia, Mijares, Palancia, Turia, Júcar, Marina Alta y Marina Baja. Por otro lado, el valor más bajo se obtuvo en el Vinalopó, esto se debe a que algunas masas de agua en mal estado en la serie de datos observados se simularon en buen estado, y hubo una baja tasa de VP (figura 16). El indicador SP mostró que el porcentaje de masas de agua con la concentración por encima del umbral permitido (verdadero negativo, VN) se simuló correctamente (figura 16). Cenia, Marina Baja y Vinalopó registraron los valores más altos de SP; por lo tanto, en estas cuencas se

clasificaron correctamente las masas de agua en mal estado. En Mijares y Palancia los valores de SP fueron muy bajos; sin embargo, el resto de indicadores no se vieron afectados porque el número de masas con concentraciones de nitratos por encima del umbral era muy bajo respecto al total de masas de la cuenca (figura 16).

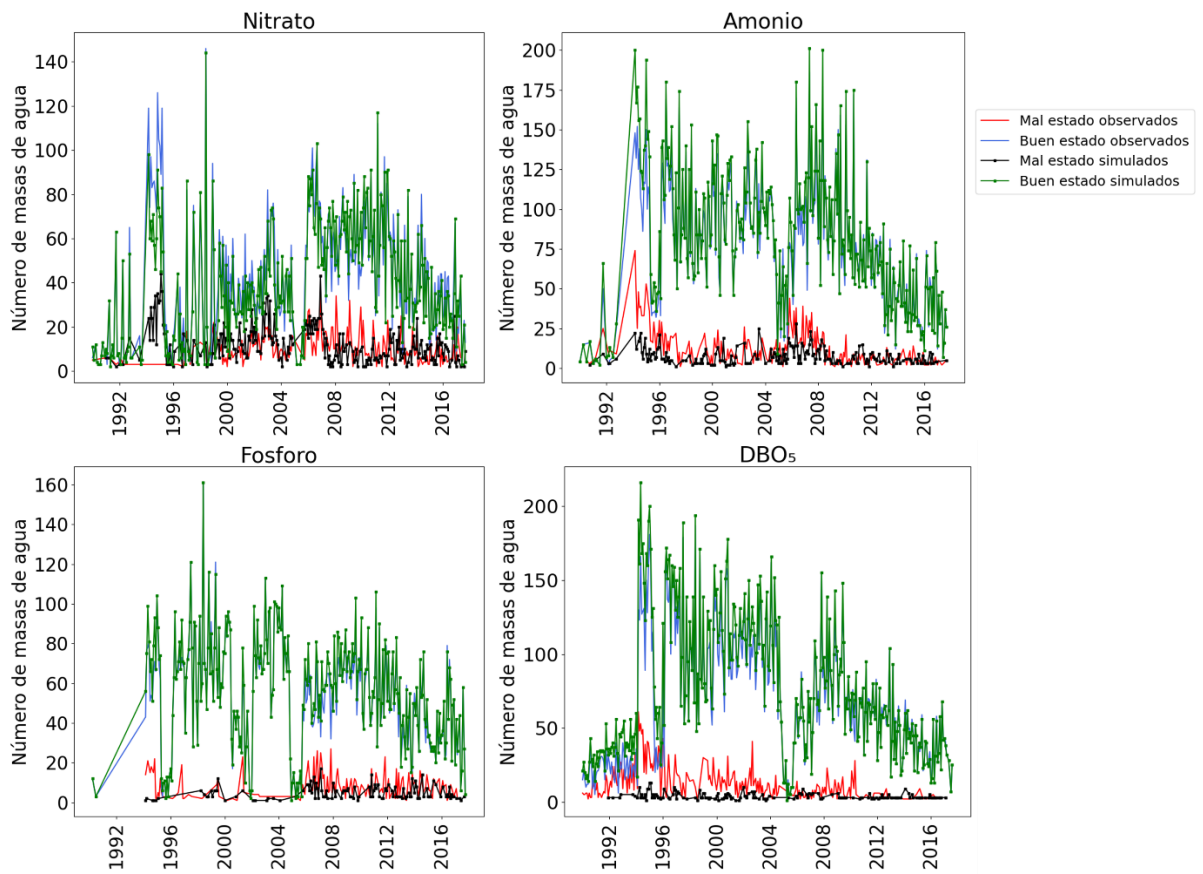


Figura 14. Masas de agua en buen o mal estado para nitrato, amonio, fósforo y DBO5 en la serie de datos observados y simulados para el periodo 1990-2018. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).

El estado del amonio en la DHJ fue simulado con una precisión de 0,88, oscilando entre 0,75 y 1,0 entre cuencas. Cenia, Mijares, Palancia, Turia, Júcar, Marina Alta y Marina Baja se aproximaron al óptimo. El indicador BIAS reportó que el estado del amonio en todas las cuencas es ligeramente sesgado. El SR osciló entre 0,73 y 1,0; por lo tanto, las masas de agua superficial con una concentración de amonio inferior al umbral se clasificaron correctamente en la simulación. Además, el indicador SP mostró un alto índice de VN en Mijares y Vinalopó, por lo que en estas cuencas las masas de agua por encima del umbral se clasificaron correctamente (figura 16). En Marina Baja los valores de SP fueron muy bajos; sin embargo, el resto de indicadores no se vieron afectados, ya que el número de masas de agua en mal estado es muy bajo respecto a las masas en buen estado. En Cenia, Palancia y Marina Alta el valor de SP fue cero porque no había masas de agua con concentración de amonio por encima del umbral (figura 16).

Para el fósforo, la precisión de los modelos para clasificar el estado en la DHJ fue de 0,92. Los resultados de la matriz de confusión de la clasificación del fósforo fueron similares a los del amonio. El indicador BIAS informó de que el estado del amonio en todas las cuencas es ligeramente sesgado, con excepción a Vinalopó. En esta cuenca, la concentración de fósforo estaba ligeramente subestimada. El SR osciló entre 0,71 y 1,00, similar al del amonio. El indicador

SP mostró un alto índice de VN en Mijares, Turia y Vinalopó (figura 16). En contraste con los resultados de amonio, el SP en Marina Baja fue alto. Por la misma razón que con los resultados de amonio, el valor de SP fue nulo en Cenia, Palancia y Marina Alta.

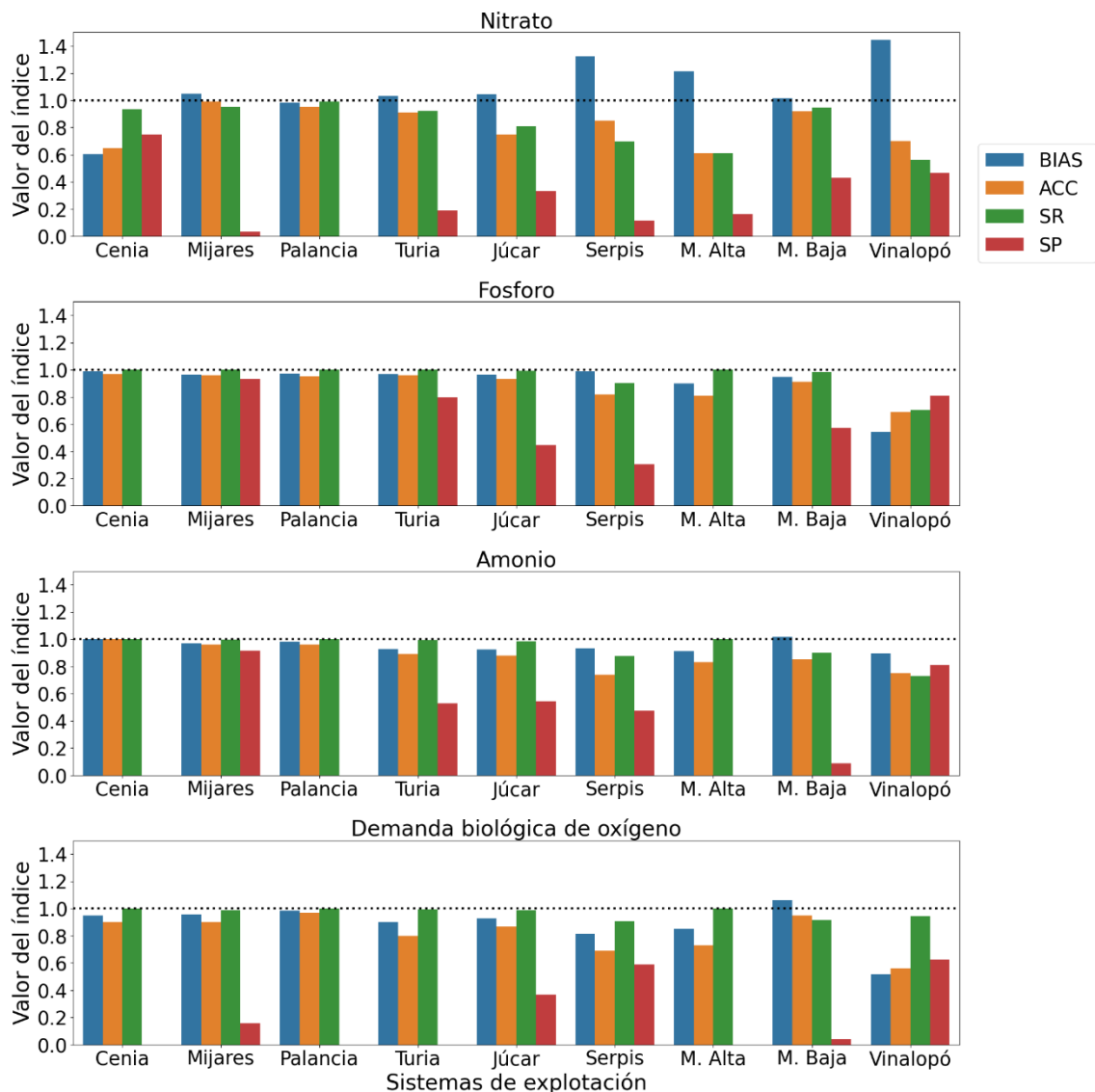


Figura 15. Medidas de rendimiento del acoplamiento de los modelos (ACC: Precisión; SR: Ratio de Éxito; SP: Especificidad) Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).

Para la DBO₅, la precisión de los modelos para clasificar el estado fue de 0,83. Los resultados del indicador BIAS fueron similares a los del fósforo, con todas las cuencas ligeramente sesgadas, a excepción del Vinalopó, por la misma razón antes mencionada. El SR osciló entre 0,91 y 1,00; por lo tanto, las masas de agua con concentraciones de DBO₅ inferiores al umbral se clasificaron correctamente en la simulación. El indicador SP mostró un alto índice de VN en Serpis y Vinalopó. Por la misma razón que con el amonio y el fósforo, el valor de SP fue nulo en Cenia, Palancia y Marina Alta. En Marina Baja, Turia y Mijares los valores de SP fueron muy bajos; sin embargo, el resto de indicadores no se vieron afectados, con condiciones similares a las encontradas para nitratos y amonio.

En general, el acople de los modelos representa el estado de los contaminantes en la DHJ. La mediana de la concentración de amonio, fósforo y DBO₅ en las cuencas de los ríos Cenia,

Palencia y Marina Alta se encuentra por debajo del umbral en la serie de datos observados y simulados.

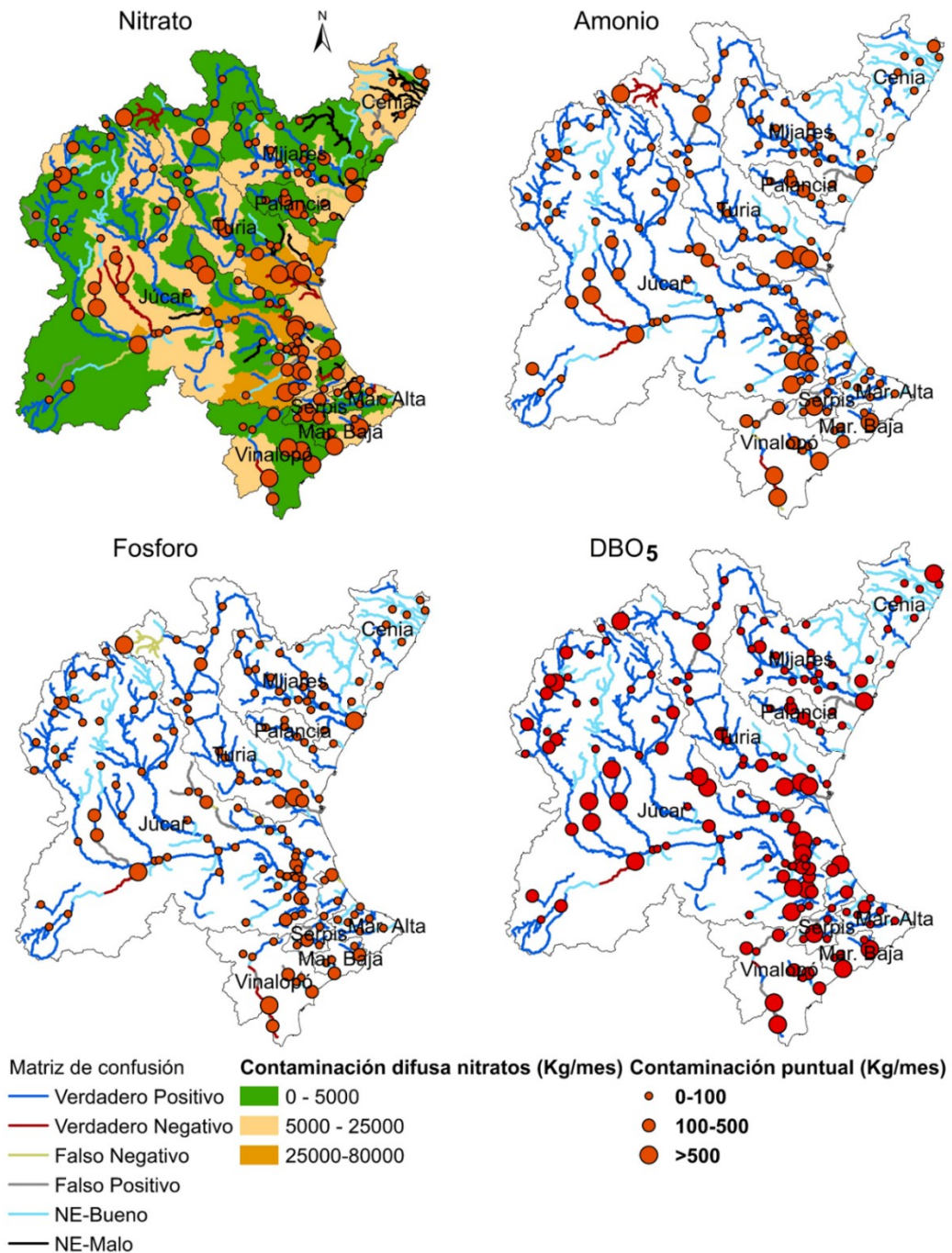


Figura 16. Resultados de la matriz de confusión y carga difusa de nitratos y puntuales por contaminantes (NE: No evaluado).

Los principales problemas de contaminación por nitratos se localizan en la zona costera de la DHJ y en la zona media de los ríos Júcar y Vinalopó, estas zonas presentan una carga alta por contaminación difusa y también cargas puntuales. La mayor parte de las masas de agua en mal estado por nitrato, amonio, fosforo y DBO₅ pertenecen a los tributarios. Las cargas puntuales se ven influenciadas por el tratamiento de depuración, por ejemplo, aunque en la parte alta de la cuenca del río Turia la población asociada al vertido es pequeña, no cuenta con un tratamiento

de depuración generando que esta masa de agua se encuentre en mal estado de nitrato y amonio (figura 16). En la parte baja de la cuenca del río Vinalopó el último vertido asociado al río tiene un tratamiento de depuración que incluye nitrificación y desnitrificación con un porcentaje de reducción de contaminantes más alto con comparación al vertido anterior donde el tratamiento es fangos activos, por lo tanto, la carga de nitratos y fosforo es menor en el último vertido asociado al río Vinalopó (figura 16). Los tratamientos de depuración por cada vertido asociado a las masas de agua superficiales se mostraron en la figura 9.

5.1.3 Variación espacial de la concentración de contaminantes a lo largo del eje de los ríos principales de la DHJ

La concentración de nutrientes en el eje de los principales ríos Mijares, Palancia, Turia, Júcar, Serpis y Vinalopó de la serie de datos observados y simulados se muestran en esta sección. Las observaciones medidas en los puntos de control están representadas con un diagrama de caja para cada estación sin incluir los valores atípicos. La mediana de los simulados se representa con una línea continua para cada estación.

La concentración de nutrientes en observados y simulados a lo largo del eje del río Mijares se muestra en la figura 17. En general, se presenta un buen ajuste entre la mediana de las concentraciones de nitrato observadas y simuladas a lo largo de la longitud del río. Hay un incremento en la concentración de nitratos después de su nacimiento (34 Km), en esta zona se encuentran ubicados regadíos superficiales, utilizados principalmente para frutales, también tierras de labor de secano y bosques mixtos. Después de los 34 km la concentración de nitrato disminuye por debajo de 10 mg NO₃/L hasta el delta del Mijares donde incrementa, pero sin sobrepasar el límite del buen estado. Esto se debe a que en la parte baja del río el principal uso del suelo son cultivos de frutales con un riego superficial tradicional generando una carga difusa alta, también al incremento de la carga puntual generada por zonas urbanas, industriales y comerciales. Se encuentra asociado el vertido puntual de las comunidades de Almassora, Vila-Real, Onda, Betxi y Alquerías con tipo de tratamiento nitrificación/desnitrificación. Además, se reciben las aportaciones de la rambla de la Viuda. La concentración de fosforo y amonio tienen un comportamiento similar a la de nitrato, aunque el incremento en el delta del río genera un impacto en la masa de agua, por lo tanto, la concentración de amonio y fosforo está por encima del límite permitido para estos dos nutrientes. La DBO₅ se encuentra por debajo del límite permitido, en todo el río eje del río Mijares, por lo tanto, se encuentra en buen estado para este contaminante. Aunque, se observa un incremento en el delta, similar a los otros contaminantes, debido al uso del suelo en esta zona.

La concentración de nutrientes en el eje principal del río Palancia de la serie de datos observados y simulados se muestra en la figura 18. La concentración de nitratos en el río Palancia tiene un buen ajuste tanto en datos simulados como en observados. De los 77 Km a los 85 Km se presenta una carga difusa alta, alrededor de esta zona se encuentran ubicados cultivos de frutales con riego subterráneo, zonas con bosques de coníferas y matorral boscoso de transición, además recibe los vertidos puntuales de comunidades cercanas. La masa de agua subterránea de esta zona es Segorbe-Quart la cual se encuentra con nivel medio de concentración de nitratos de 50.3 mg NO₃/L (IIAMA,2020). El principal uso del suelo en el último tramo del río son superficies artificiales correspondientes a la ciudad de Sagunto y zonas agrícolas con frutales. La masa subterránea en este tramo es Plana de Sagunto Centro con un nivel medio de 60.1 mg

NO₃/L (IIAMA,2020), pero el río no se encuentra conectado al acuífero, por lo tanto, la carga alta de nitratos en los simulados en este punto se debe a la influencia del trayecto anterior.

Las concentraciones de amonio y fosforo (figura 18) se mantienen por debajo del límite para el buen estado de las masas de agua tanto en simulados como en observados. Los valores observados de fosforo alcanzan los valores más altos en el último tramo del río, esto se debe a la carga acumulada aguas abajo del río, porque en esta zona no hay vertidos asociados y el río no se encuentra conectado con el acuífero. La concentración de DBO₅ se mantiene por debajo del límite para el buen estado de las masas de agua tanto en simulados como en observados.

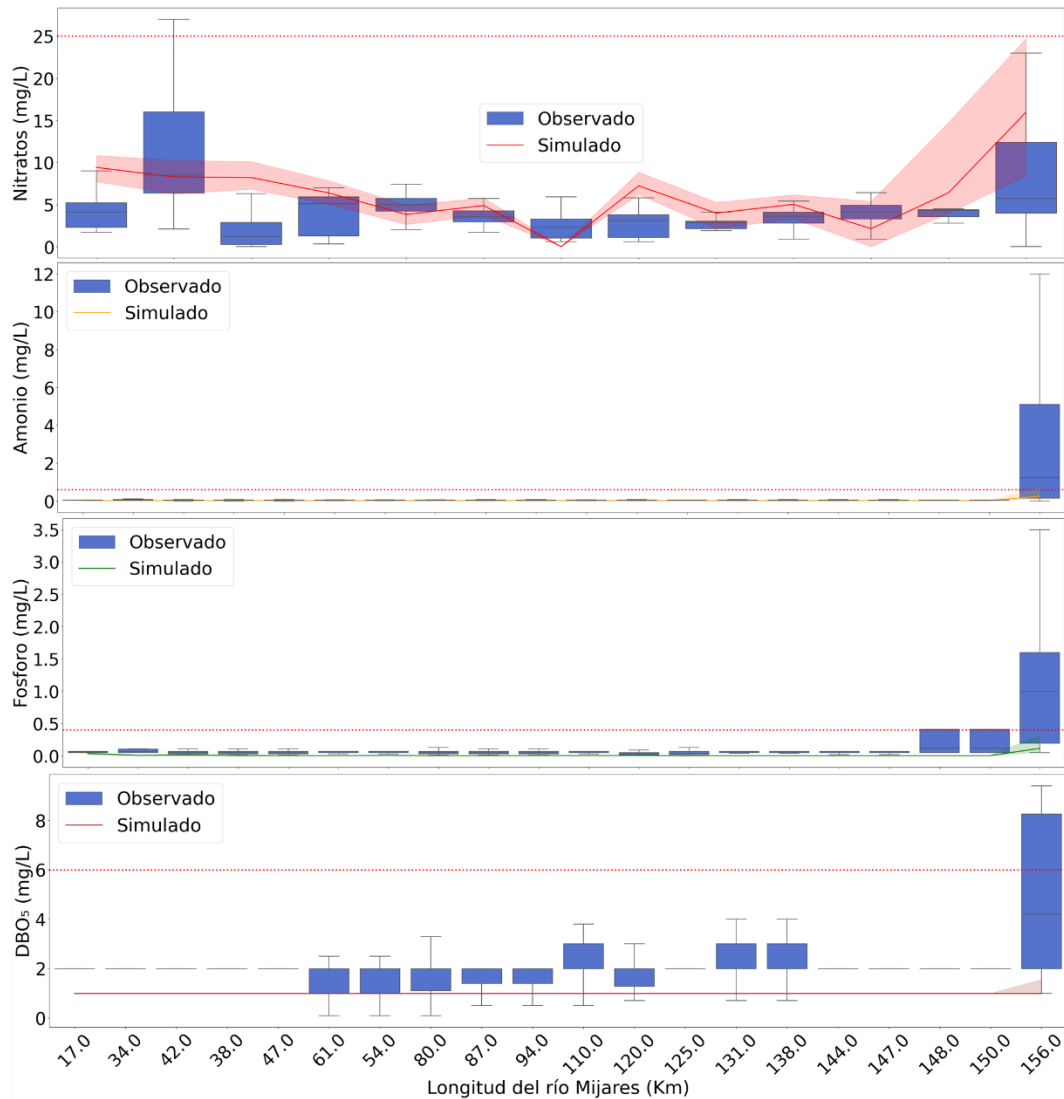


Figura 17. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Mijares de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.

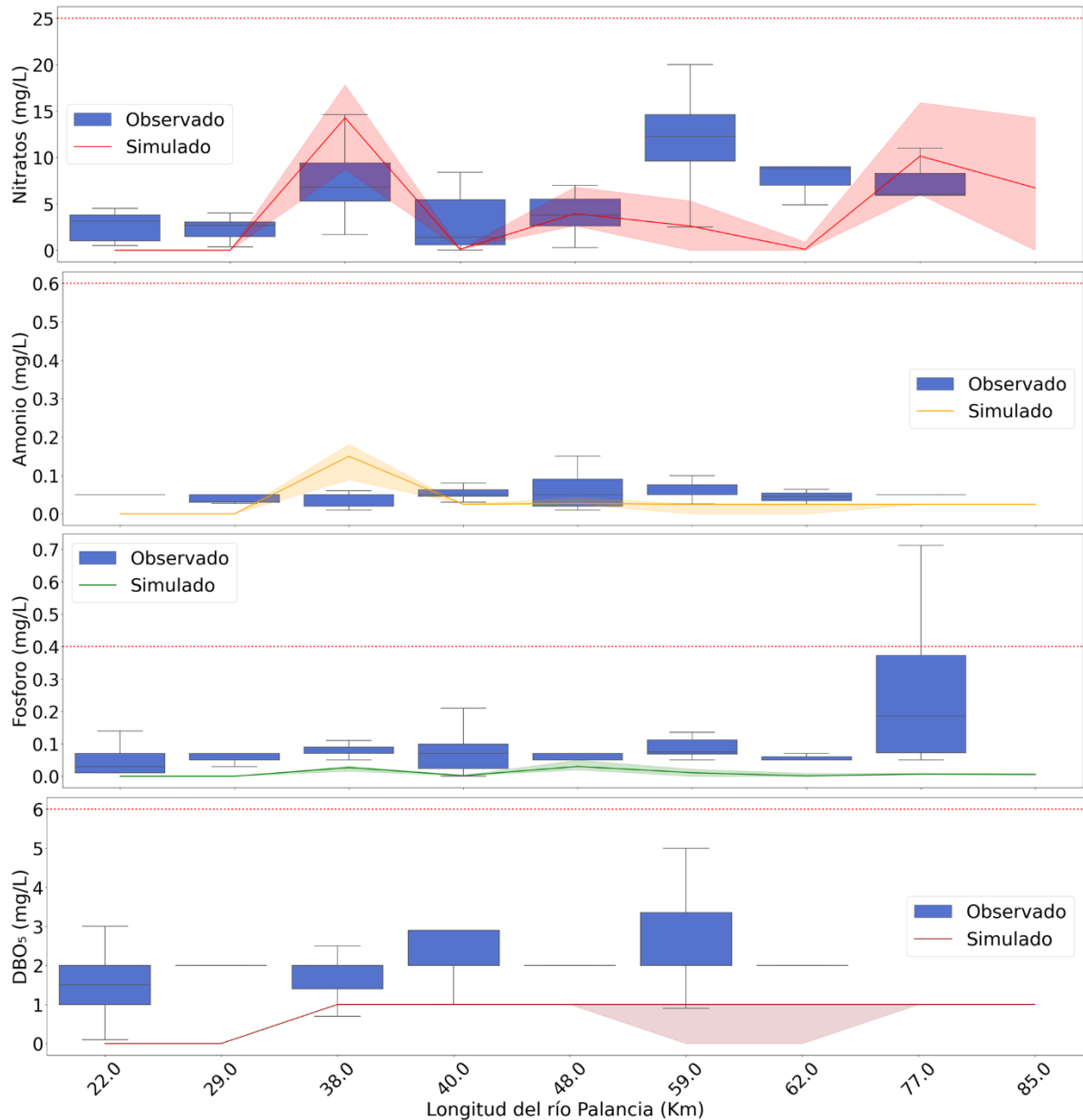


Figura 18. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Palancia de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.

La concentración de nutrientes en el eje principal del río Turia de la serie de datos observados y simulados se muestra en la figura 19. En la cabecera del río Turia la concentración de nitratos es baja con una mediana de 1 mg/l hasta los 70 Km. Aguas debajo de este tramo se incrementa la carga por vertidos puntuales debido a la cercanía de la comunidad de Teruel y polígonos industriales. Además, la presencia de zonas agrícolas con riego permanente y zonas de secano incrementan la carga difusa. A los 108 Km se presenta un incremento de la concentración de nitratos debido al aumento de masa y volumen por el ingreso de las aguas del río Alfambra. El tramo medio transcurre entre los embalses Benagéber (192 Km) y Loriguilla (247 km), manteniéndose una concentración de nitrato cercana a 10 mg/L en simulados y observados. Aguas abajo de los 247 Km el río Turia recibe el aporte del río Sot, las ramblas Castellana y Escarihuela, incrementando la cantidad de masa y agua circulante.

El tramo bajo del río Turia comprende desde los 255 Km hasta su desembocadura en el mar Mediterráneo. En esta zona se incrementa la carga difusa por nitratos y por vertidos puntuales al encontrarse en inmediaciones la ciudad de Valencia. Se encuentran ubicadas siete acequias tradicionales de riego para soportar las zonas agrícolas con cultivos de frutales, tierras de labor con riegos permanentes, zonas con riego superficial y/o subterráneo (figura 19). Además, se presenta una influencia de la relación río-acuífero en la concentración. La mediana de la concentración de nitratos en simulados y observados se encuentra cerca del límite permitido sin sobrepasarlo, aunque en el cuarto cuartil de observados hay tramos por encima.

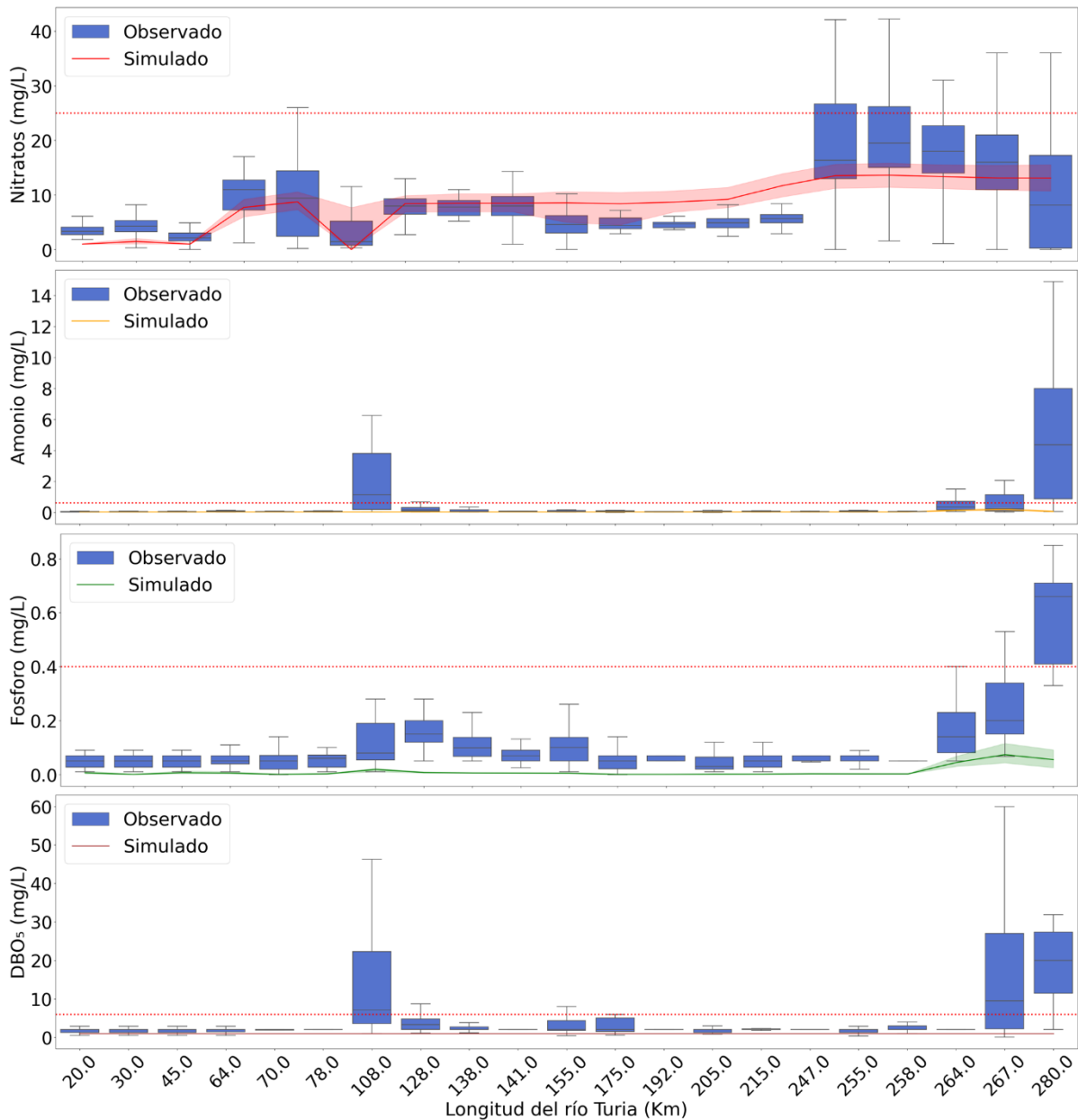


Figura 19. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Turia de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.

Los valores simulados de amonio, fosforo, y DBO₅ en el río Turia (figura 19) se ajustan a los observados en la mayor parte de lo longitud del río con excepción al tramo de los 108 Km y en los dos tramos finales del río. A los 108 Km se presenta la confluencia del río Alfambra. El principal uso del suelo en este tramo final del río son zonas superficiales urbanas y de industrias,

comercios y transportes. En el tramo de los 267 Km está asociado la EDAR de Paterna-San Antonio de Benagéber, y a los 280 Km están asociados los vertidos de Camp de Turia I y II y vertidos industriales.

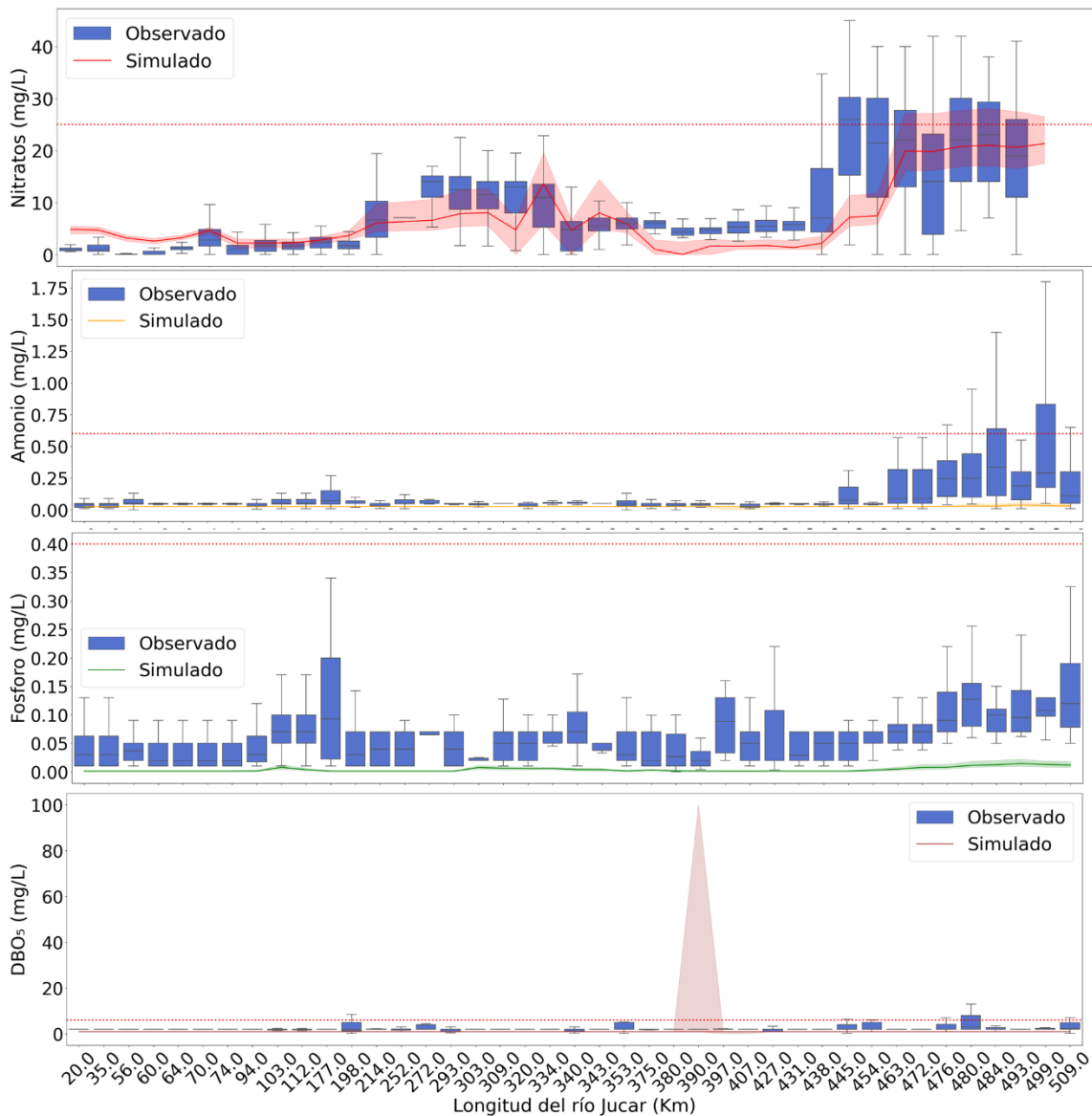


Figura 20. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Júcar de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.

La concentración de nutrientes en el eje principal del río Júcar de la serie de datos observados y simulados se muestra en la figura 20. El río Júcar es el de mayor área y aportaciones de la CHJ con una longitud total del eje principal de 509 Km. En su recorrido desde la cabecera hasta antes de la confluencia del río Valdemembra (177 Km), la mediana de la concentración de nitratos observados y simulados se encuentra por debajo de los 5 mg/L. En el flujo de agua se observa un incremento debido al aporte de tributarios. Aguas abajo de la confluencia entre los ríos y hasta el embalse Molinar (408-481 Km) la concentración de nitratos aumenta sin sobrepasar el límite para el buen estado y sin relacionarse con un cambio en el caudal. Los aportes de los tributarios, entre ellos el río Valderrama (42 mg NO₃/L en observados) y el arroyo Ledaña (41 mg NO₃/L en observados), con una mediana de concentración de nitratos por encima de lo permitido, afectan la concentración del río Júcar en esta zona. Desde los 343 Km hasta los 438 Km (embalse Molinar - embalse Tous) se encuentran construidos varios embalses, entre

ellos Cortes II. En esta zona la mediana de la concentración de nitratos es cercana a 5.3 mg/l en simulados y observados.

En la parte baja del Júcar, después de la confluencia del río Albaida (454 Km) y hasta la desembocadura del río, la concentración de nitratos aumenta cerca del límite permitido en observados y simulados. Incluso se sobrepasa el límite en algunas masas de agua. Las concentraciones del tercer y cuarto cuartil en simulados y observados, se encuentran por encima de lo permitido. Este incremento se debe a que en esta zona se presenta la confluencia de varios tributarios, algunos con alta carga de contaminación, además de los vertidos puntuales y carga de origen difuso que recibe esta zona. Por otro lado, también hay una influencia de la relación río-acuífero en la concentración. Como consecuencia, estas masas de agua requieren un seguimiento más exhaustivo de las fuentes de contaminación, ya que se puede pasar al no cumplimiento de los objetivos de la DMA.

La mediana de los valores observados y simulados de amonio, fosforo, y DBO₅ a lo largo del eje del río Júcar (figura 20) se encuentra por debajo del límite para el buen estado. Los valores de amonio incrementan en el último tramo de río sobrepasando el límite permitido en el tercer cuartil, similar al comportamiento de los nitratos. Se presenta una situación similar al río Turia donde se requiere un mayor seguimiento y actuaciones en el último tramo del río.

La concentración de nutrientes en el eje principal del río Serpis de la serie de datos observados y simulados se muestra en la figura 21. En el nacimiento del río Serpis la concentración de nitratos es baja, se incrementa la mediana de los observados y simulados en el tramo de la EDAR de Alcoy y el embalse Beniarrés (31 Km), en el cual se reciben los vertidos de comunidades cercanas, por lo tanto, la carga puntual es alta. En las cercanías a este tramo del río se encuentran ubicadas zonas agrícolas con frutales, olivares y mosaicos de cultivos, con regadíos de origen superficial y subterráneo, lo cual genera carga por contaminación difusa. El acuífero que se encuentra en esta zona es Beniarrés, y no se encuentra conectado al río.

En los 66 Km hay una diferencia considerable en los observados y simulados de nitratos, esto se debe posiblemente a que esta zona se encuentra rodeada por cultivos de frutales, con los canales de riego superficiales altos del Serpis en la parte alta y en la parte baja riego mixto, que no se ven representados en el modelo. En el último tramo del río se incrementa la concentración de nitratos en los valores simulados, principalmente la carga en este punto proviene de la contaminación difusa, ya que este tramo no tiene asociado vertidos puntuales a las masas superficiales.

La mediana de los valores observados y simulados de amonio, fosforo, y DBO₅ a lo largo del eje del río Serpis se encuentra por debajo del límite para el buen estado, con excepción de los 16 Km de longitud. En este tramo el uso del suelo son superficies artificiales como urbanas, zonas industriales o comerciales, zonas agrícolas y pocas áreas de bosque, por lo tanto, la carga por contaminación puntual es alta. Las concentraciones simuladas de amonio y fosforo en el percentil del 75% a los 31 Km están por encima del límite del buen estado esto puede deberse al efecto de las cargas del tramo anterior donde las cargas son altas.

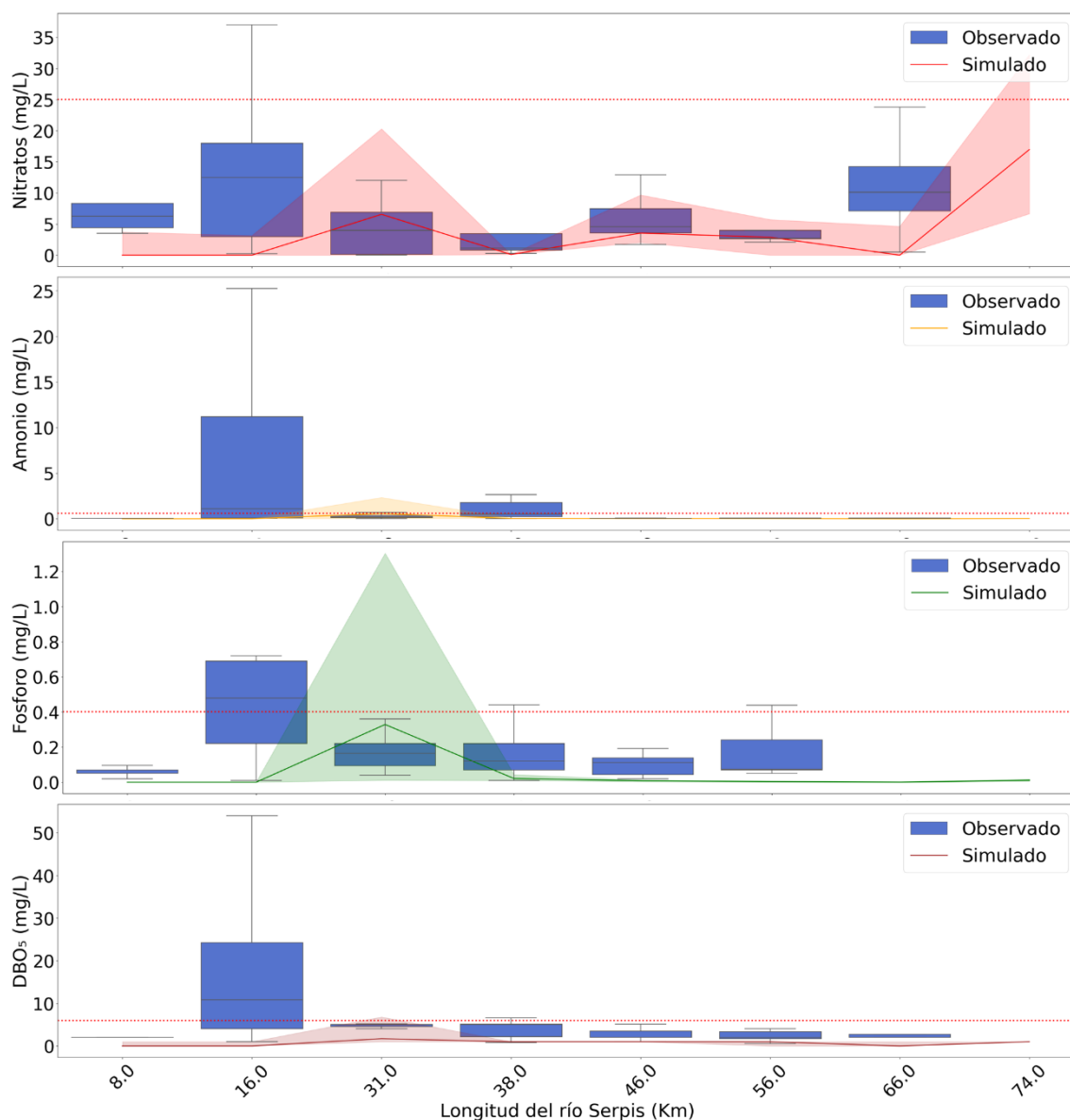


Figura 21. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Serpis de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.

La concentración de nutrientes en el eje principal del río Vinalopó de la serie de datos observados y simulados se muestra en la figura 22. La concentración de nitratos desde el nacimiento del río Vinalopó hasta los 39 Km en simulados y observados se encuentra por debajo del límite para el buen estado. Entre los 51 Km y 75 Km las concentraciones observadas aumentan considerándose como masas de agua impactadas, los valores simulados en este tramo también aumentan. En esta zona se encuentran las depuradoras de las poblaciones de Villa Aspe, Valle del Vinalopó, Novelda y Monforte del Cid. La masa de agua subterránea es Bajo Vinalopó (Aspe) con un nivel medio de nitratos de 50 mg/l, pero con baja conectividad con el río. El uso del suelo alrededor es principalmente agrícola con viñedos y tierras de secano, también se encuentra zonas con pastizales naturales.

En los 73 Km la mediana de las concentraciones de nitratos observadas se encuentra en un buen estado, mientras que las simuladas se encuentran por encima de lo permitido, esto debido a la influencia de la carga de los tramos anteriores. La ocupación principal del uso del suelo son

zonas forestales con pastizales naturales. Aguas debajo de los 73 Km las concentraciones observadas nuevamente aumentan por encima del límite establecido (figura 22), debido a los vertidos puntuales generados por el ayuntamiento de Elche, cultivos de frutales, praderas con terrenos regados de origen mixto permanentemente, hasta llegar a su desembocadura en la salina de Santa Pola. La masa de agua subterránea para los dos últimos tramos del río es Bajo Vinalopó (Elche, Salinas, Santa Pola) con un nivel medio de nitratos de 82.4 mg/l, sin conectividad con el río.

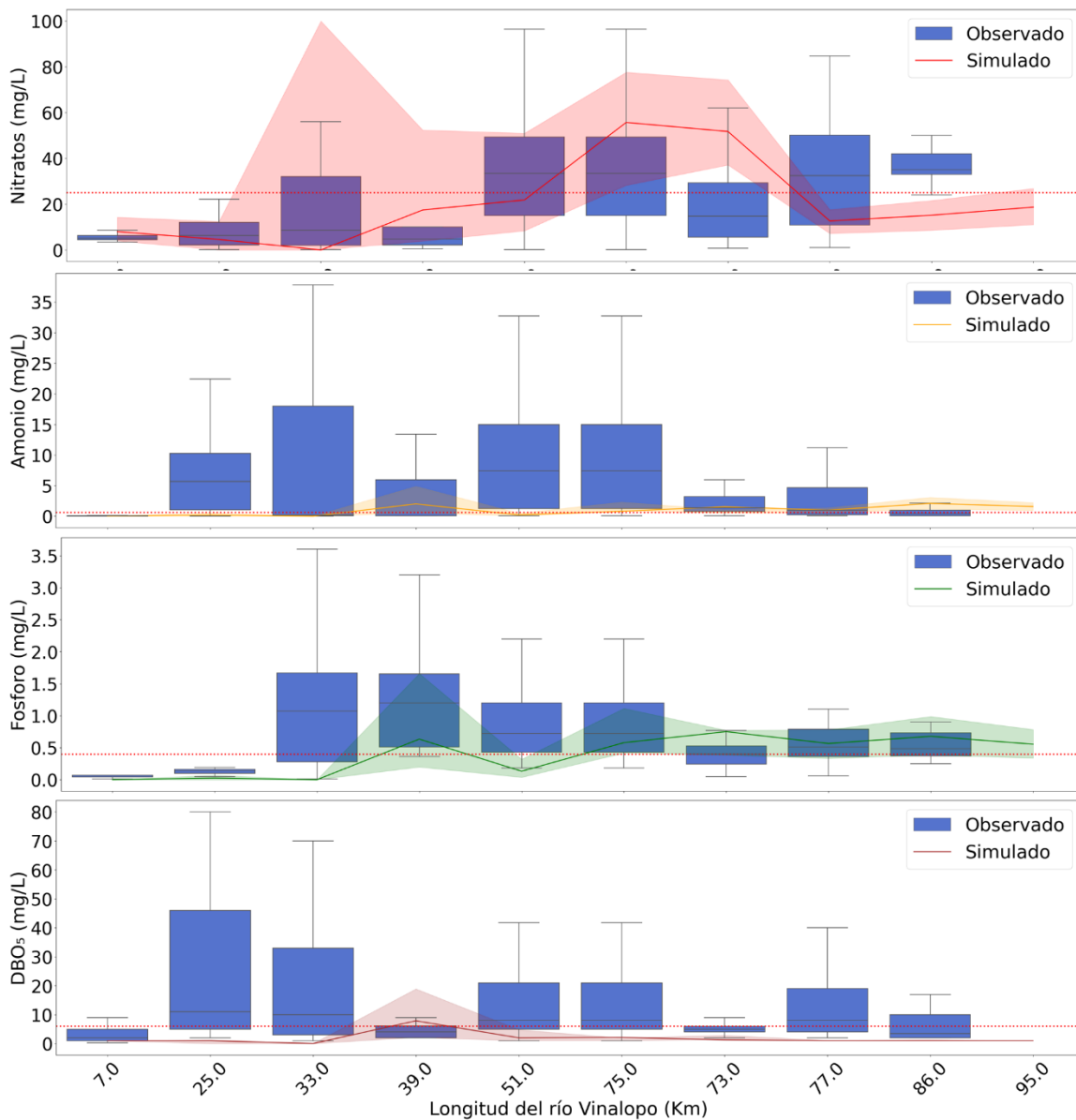


Figura 22. Concentración de nutrientes en el eje principal del río Vinalopó de la serie de datos observados (cajas y bigotes) y simulados (línea continua). La línea discontinua representa el límite para cada nutriente.

En el nacimiento del río Vinalopó las concentraciones de amonio son muy bajas, se incrementan inmediatamente después hasta los 75 Km, la mediana, tercer y cuarto cuartil se encuentran por encima del límite, considerándose como masas impactadas. En los últimos tramos del río la concentración mediana de amonio se encuentra muy cercana al valor límite y con valores del cuarto cuartil por encima del límite. La mediana de la concentración de amonio simulada se encuentra por encima del límite desde los 39 Km hasta la desembocadura del río.

Las concentraciones de fósforo en los primeros tramos del río Vinalopó son muy bajas, después de los 33 Km se aumentan la concentración en observados, a los 39 Km se alcanza la concentración máxima de fósforo en simulados y observados. Aguas abajo de los 39 Km la concentración disminuye, pero sigue estando por encima del límite permitido. El río presenta un mal estado de fósforo en simulados y observados para casi todos los tramos. La concentración de DBO₅ tiene un comportamiento similar a la de amonio. A los 25 Km del nacimiento del río se incrementa la concentración de DBO₅ y sobre pasa el límite para el buen estado hasta los 33 Km. Aguas abajo la mediana de la concentración disminuye, pero sigue estando muy cerca o por encima del límite permisible. La mediana de DBO₅ en los simulados permanece por debajo del límite permisible en todos los tramos, presentando un bajo ajuste a los valores simulados.

PATRICAL ha mostrado un buen desempeño simulando adecuadamente los recursos hídricos en cuencas de grandes superficies como Júcar y el río Turia, pero en cuencas pequeñas con menor superficie y menor caudal como la del río Vinalopó el ajuste es menos fiable. Por otra parte, el número de mediciones en la parte baja del río es escaso debido a que el flujo superficial es reducido y/o intermitente.

5.1.4 Variación estacional de la concentración de contaminantes

En la figura 23 se muestra la variación estacional de la concentración de nitrato, amonio, fósforo y DBO₅ en la cuenca baja de los ríos Mijares, Palancia, Turia, Júcar, Serpis, y Vinalopó. La variación estacional solo se muestra en la parte baja de las cuencas, ya que esta es una de las zonas más contaminadas. De acuerdo a los resultados reportados en Dorado-Guerra et al. (2021), en la parte alta de la cuenca donde las concentraciones de contaminantes son bajas, no se presentan diferencias en las estaciones.

En los datos observados y simulados, la concentración de nitratos es mayor durante el invierno en contraste con las otras tres estaciones. En invierno la concentración de nitratos puede alcanzar valores por encima del límite para el buen estado, considerándose las masas como impactadas. En los ríos Júcar y Turia la concentración de nitratos es menor en verano, mientras que en los otros ríos la diferencia de la concentración entre primavera, verano y otoño es menos apreciable.

La concentración de fósforo en la cuenca baja de todos los ríos con excepción a Vinalopó es subestimada en la serie de simulados. En Júcar todas las concentraciones en simulados y observados se encuentran por debajo del límite para el buen estado, es decir, no hay masas impactadas por fósforo. De acuerdo a las concentraciones en los datos observados, la concentración de fósforo es mayor en otoño, con excepción a Vinalopó, mientras que entre invierno, primavera y verano la diferencia entre concentraciones es menos notable. El río Vinalopó presenta concentraciones de fósforo en el primer, segundo, y tercer cuartil y valores máximos por encima del límite para el buen estado, por lo tanto, el 75% de las observaciones indican que las masas de agua están impactadas por fósforo. Las concentraciones de amonio se encuentran en buen estado en la parte baja de todos los ríos con excepción al Vinalopó. La mediana de la concentración de amonio para cada estación es similar. Para la DBO₅, las concentraciones después del tercer cuartil en la cuenca baja del río Turia y después del segundo cuartil en el río Vinalopó exceden el límite para el buen estado. No se observan diferencias significativas entre la mediana de las concentraciones por estaciones, con excepción al río Vinalopó, donde la mediana de la concentración de DBO₅ es mayor en invierno.

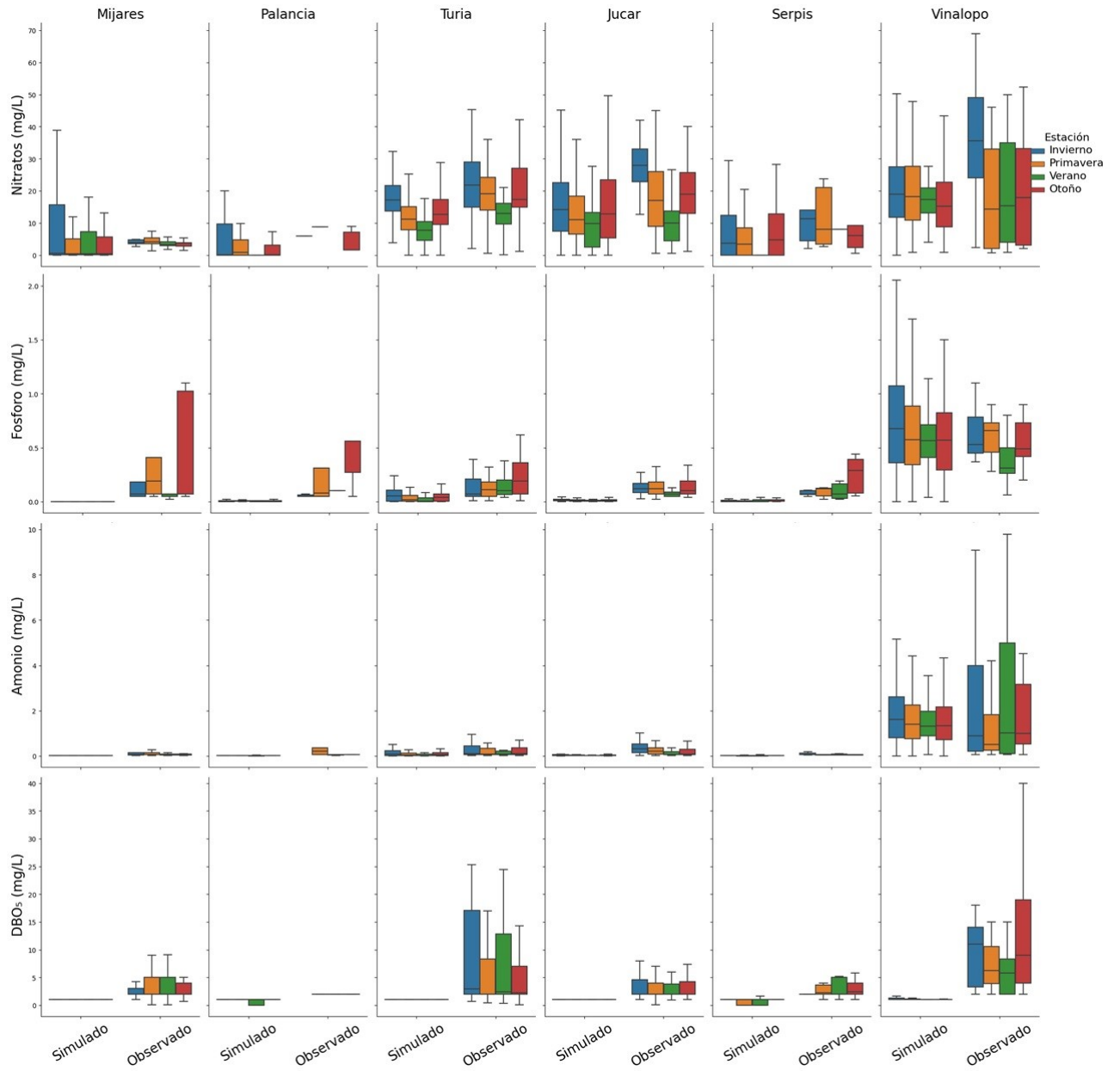


Figura 23. Variación estacional de la concentración de contaminantes en la cuenca baja de los principales ríos de la Demarcación Hidrográfica del Júcar.

5.2 Efecto del cambio climático en el estado de las masas de agua superficiales de la DHJ

Siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3 (figura 12), esta sección relaciona el posible impacto del cambio climático en las variaciones de la temperatura y precipitación en un futuro lejano (2070-2100, RCP8.5) con el estado cualitativo de las masas de agua de la DHJ. El periodo 1990 a 2018 fue tomado como línea base, los resultados de la calibración del modelo simulando este periodo de referencia se mostraron en la sección 5.1. El impacto del cambio climático en el futuro lejano se evaluó utilizando porcentajes de fallos por encima del umbral establecido para cada contaminante de acuerdo a las normativas de agua de España. El estado de cada masa de agua por contaminante se estableció de acuerdo al porcentaje de fallos siguiendo los rangos que se muestran en la figura 12.

En la figura 24 se muestra el porcentaje de cambio de la carga de nitratos por contaminación difusa en un futuro lejano (2070-2100, RCP8.5) por sistema de explotación. La carga difusa de nitrato simulada a largo plazo muestra una reducción de aproximadamente 20% en los sistemas de explotación Cenia, Marina Baja, Serpis y Vinalopó, mientras que la reducción será cercana al 5% en los sistemas Turia, Mijares y para toda la DHJ. En la cuenca del Júcar se presenta una disminución muy baja de la carga difusa, al contrario, en Palancia hay un pequeño incremento. Estos resultados concuerdan con otros estudios en cuencas de España en los que se ha observado que la carga anual de nitratos de una cuenca es extremadamente sensible a los cambios en las precipitaciones y temperatura, en consecuencia cambios en los patrones climáticos se traducen en una reducción de la carga de nitratos (Oduor et al., 2023). La reducción del caudal puede ser una de las principales causas de la reducción de la carga por contaminación difusa de nitratos, sin embargo, esta relación no siempre es lineal. La cantidad e intensidad de las precipitaciones, el uso del suelo y las técnicas de manejo de los cultivos son otros factores que podrían tener un impacto significativo en el comportamiento futuro de las cargas de nitrato. Además, la presencia de áreas y vegetación ribereña podría reducir la movilización y el transporte de nitratos a las vías fluviales superficiales.

Una de las principales causas de la reducción de la carga por contaminación difusa de nitratos puede deberse a la reducción del caudal. Sin embargo, la relación entre el caudal y la carga de nitratos no siempre es lineal. Otros factores que podrían desempeñar un papel crítico en el comportamiento de las cargas de nitrato en un futuro son la cantidad e intensidad de las precipitaciones, el uso del suelo y prácticas de manejo de los cultivos (Parajuli and Risal, 2021). Además, la presencia de zonas y vegetación ribereña podría ayudar a minimizar la movilización de nitratos y el transporte a las vías fluviales superficiales (Hill, 2019).

Los resultados del estado de las masas de agua en la línea base y bajo los cambios futuros en la temperatura y precipitación para cada contaminante se pueden observar en la figura 25. Para nitrato, en la línea base, el 82% de las masas de agua se encuentran en buen estado, mientras que el 12% presentan un riesgo moderado de encontrarse en mal estado y el 6% se encuentran en mal estado. En un futuro lejano, se espera que el cambio climático aumente las masas de agua en mal estado al 8%, lo que significa que más del 75% del tiempo la concentración de nitrato en estas masas de agua estaría por encima del umbral. Además, el 12% y el 5% de las masas de agua con buen y moderado estado en la línea de base, respectivamente, estarían en mal estado debido al cambio climático. Los principales problemas de contaminación por nitratos

se localizan en la zona costera de la DHJ y en la zona media de los ríos Júcar y Vinalopó. Esta zona de contaminación se mantuvo en la línea de base y con el cambio climático.

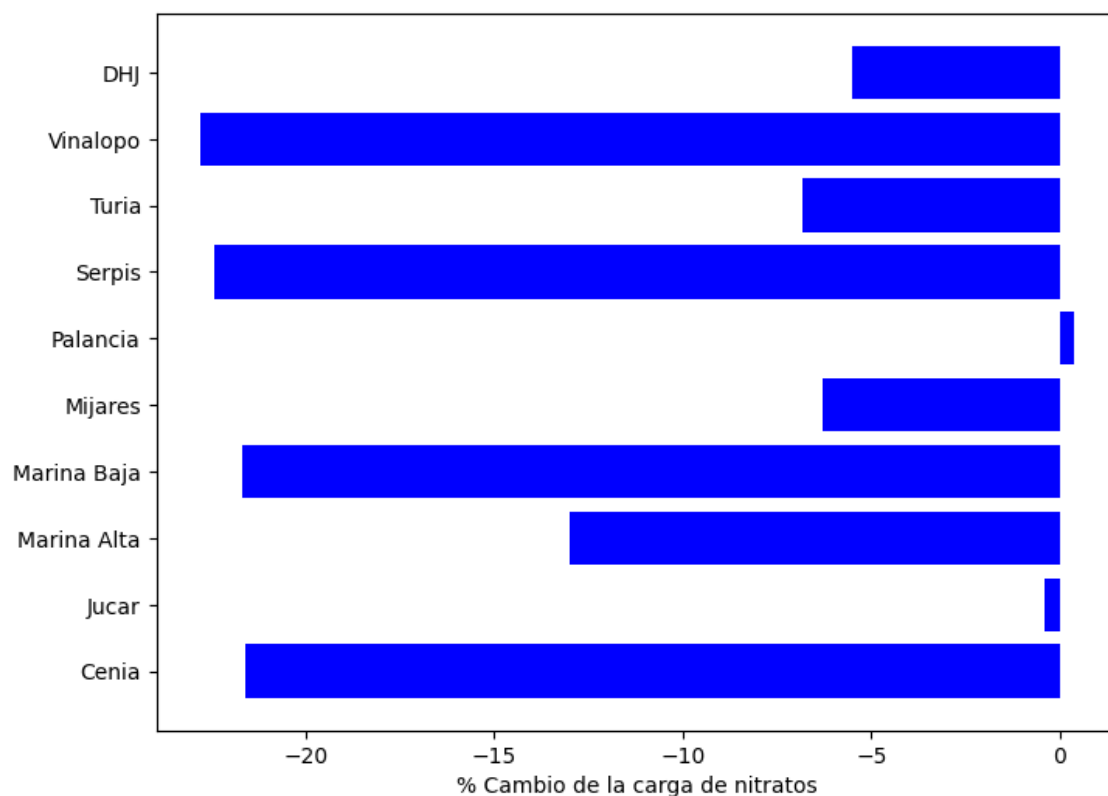


Figura 24. Porcentaje de cambio de la carga de nitratos en un futuro lejano (2070-2100, RCP8.5) por sistema de explotación.

El cambio en la concentración de nitratos fue relativamente menor comparado con los cambios en fósforo, amonio y DBO_5 en un futuro lejano. Sin embargo, los nitratos siguen siendo uno de los principales problemas de contaminación en la DHJ, ya que se espera que la superficie afectada se multiplique por 1,3. Estos resultados fueron coherentes con las conclusiones de estudios de concentración de nitratos y cambio climático en otras cuencas (Whitehead et al., 2009; Martínková et al., 2011; Jin et al., 2012; Čerkasova et al., 2018). Sin embargo, contrastaron con los resultados de las cuencas mediterráneas de Portugal y España, donde se predijo una disminución de la carga de nitratos como resultado del cambio climático para finales de siglo bajo RCP8.5 (Serpa et al., 2017; Buonocore et al., 2021). Los contrastes en las cargas de contaminantes no son inesperados, ya que las fuentes de contaminantes pueden variar considerablemente entre cuencas.

En un futuro lejano, el cambio climático afectará el estado del amonio al aumentar aproximadamente el doble las masas de agua en mal estado en comparación con la línea base. Además, el 50% de las masas de agua con un estado moderado en la línea base pasarán a tener un estado deficiente con el cambio climático. Los principales problemas de contaminación por amonio se localizan cerca de las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) en las zonas urbanas con las mayores cargas puntuales. Las zonas afectadas en la línea base y con el cambio climático son las mismas.

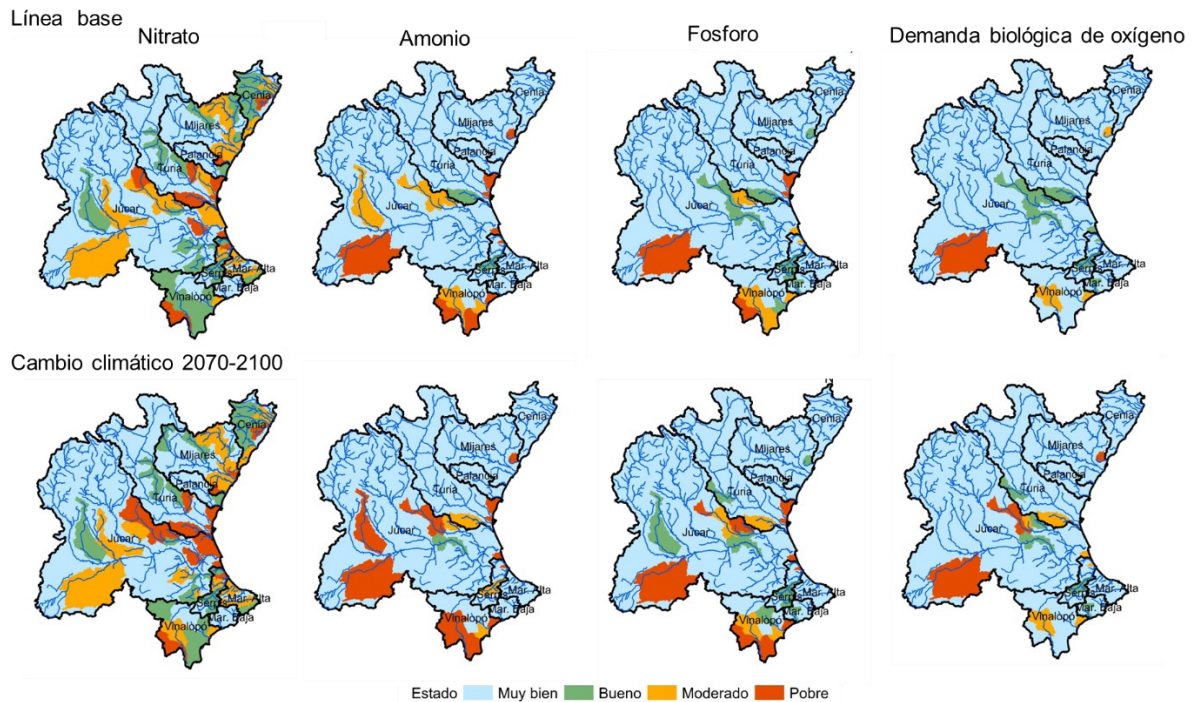


Figura 25. Estado de los contaminantes en la línea base y en un futuro lejano (2070-2100, RCP8.5) en la DHJ. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).

El estado del fósforo se verá más afectado por el cambio climático en comparación al nitrato y amonio, ya que las masas de agua en mal estado aumentaran cuatro veces en comparación con la línea base. Además, el 55% y el 30% de las masas de agua con un estado moderado y bueno en la línea base estarán en mal estado con el cambio climático. Las zonas de contaminación por fósforo se situaron cerca de las EDAR con las mayores cargas puntuales. En el caso de la DBO₅, en la línea base, el 98,8% de las masas de agua se encontraban en buen estado, mientras que el 0,9% estaban en riesgo moderado de mal estado y el 0,3% en mal estado. Aunque el porcentaje de masas de agua en mal estado era muy bajo, el cambio climático multiplica por cuatro las masas de agua en mal estado. Las zonas afectadas con concentraciones de DBO₅ superiores al umbral coincidían con las zonas afectadas por el amonio y el fósforo. Hay zonas concretas en la DHJ que requieren especial atención por presentar problemas con todos los contaminantes: la cuenca del Vinalopó, a excepción del curso alto, la cuenca media y baja del Júcar, y la cuenca baja del Turia y Mijares (Fig. 7). Las simulaciones del cambio climático mostraron que, aunque el fósforo y la DBO₅ son poco preocupantes por el momento, las masas de agua en mal estado por estos contaminantes se multiplicarán por cuatro en un futuro lejano. Resultados similares obtuvieron (Zhang et al., 2020), que informaron de un aumento de la carga de fósforo debido al cambio climático.

En general, las masas de agua con mayores problemas ambientales son los tributarios o ríos intermitentes de la DHJ. Esto puede deberse a que durante la mayor parte del periodo simulado el caudal de la masa de agua era igual al efluente de la EDAR. Por tanto, el proceso de dilución no tuvo lugar y la eliminación de contaminantes sólo se produjo por autodepuración. La dilución es uno de los fenómenos físicos más importantes para reducir las concentraciones de contaminantes en los ecosistemas acuáticos (Li et al., 2022; Pang et al., 2023; Wang et al., 2023). Por lo tanto, los ecosistemas acuáticos temporales son especialmente vulnerables a estos casos.

Los cambios futuros en las cargas de contaminantes no solo son determinados por las variaciones medioambientales, sino también por las fuentes de dichos contaminantes. Según Mehdi et al. (2015), las simulaciones de cambio climático combinadas con escenarios de cambios en el uso del suelo mostraron una dinámica no lineal en la que la dirección y la escala de los impactos no eran predecibles a partir de los cambios aislados. Tong et al. (2012) descubrieron que el cambio climático combinado con cambios en el uso de la tierra aumentaba la concentración de nitrógeno en comparación con el cambio climático por sí solo. Para futuros estudios en la DHJ, se recomienda incluir escenarios de uso del suelo y construir estos escenarios con las partes interesadas para comprender la realidad de los sistemas de cultivo y su gestión en la cuenca.

5.3 Efectos a largo plazo de la reducción de la contaminación difusa y puntual en el estado de contaminantes de las masas de agua superficiales

Esta sección evalúa el posible impacto de la reducción de la contaminación difusa de nitratos y la contaminación puntual de los contaminantes con las condiciones de cambio climático en un futuro lejano (2070-2100, RCP8.5) en el estado cualitativo de las masas de agua de la DHJ, siguiendo la metodología descrita en el capítulo 3 (figura 12). Para conocer el posible efecto de la reducción de la contaminación, se han simulado cuatro escenarios con reducciones porcentuales (25%, 50%, 75%, 100%) en CD con nitratos y CP para cada nutriente estudiado. Estos escenarios se han considerado para cubrir toda la variabilidad de la carga recibida y poder determinar si la contaminación es debida a carga puntual o difusa. La reducción a cero de las cargas puntuales o difusas es un escenario teórico para identificar el peso de cada fuente de contaminación en la cuenca y saber, para cada masa de agua y cada contaminante, si la prioridad es actuar sobre la contaminación puntual o difusa.

Para nitratos, los escenarios de reducción de las cargas difusas D75, D50, D25 y D0, representaron una disminución de las masas de agua en mal estado en torno al 33%, 70%, 96% y 100%, respectivamente (figura 26). Con una reducción de la CD en un 25% (D75) el número de masas de agua en mal estado en un futuro lejano sería similar al de la línea base. El escenario D25 mejoró notablemente el número de masas de agua en buen estado del 80% al 97%. Por otra parte, incluso si la reducción de la CD fuera del 100% (D0), se espera que el 1% de las masas de agua tuvieran un riesgo moderado de mal estado. Esto puede deberse a que en algunos arroyos del distrito hay una transferencia de nitratos de alta a media desde los acuíferos (Dorado-Guerra et al., 2021), y esta interacción es representada en los modelos. Los escenarios de reducción de cargas puntuales P75, P50, P25 y P0 representaron una disminución de las masas de agua en mal estado de nitratos en torno al 4%, 7%, 19% y 19%, respectivamente (figura 26). La reducción de las cargas puntuales de nitrato entre un 75% y un 50% no representó un cambio significativo en el estado de los nitratos debido a que la principal fuente de contaminación por nitratos es la carga difusa. Por lo tanto, para obtener un 19% menos de masas de agua en mal estado de nitratos, sería necesario reducir el 75% de las cargas puntuales.

El estado del amonio se vio afectado en los escenarios de reducción de la carga puntual con una disminución del 13%, 40%, 87% y 100% de las masas de agua en mal estado, correspondientes a P75, P50, P25 y P0, respectivamente (figura 26). La reducción de la carga puntual en un 50% (P50) tendría como resultado un número similar de masas de agua en mal estado en la situación de referencia y en un futuro lejano. El escenario P25 mejoró el número de masas de agua en buen estado de amonio del 94% al 96%. El número de masas de agua en mal estado de fósforo disminuyó un 33%, 75%, 92% y 100%, correspondientes a los escenarios P75, P50, P25 y P0, respectivamente (figura 26). En cuanto al fósforo, se alcanzó una situación similar a la de referencia reduciendo la carga puntual a la mitad. El estado de la DBO₅ se vio afectado en los escenarios de reducción de la carga puntual con una disminución del 50%, 75%, 75% y 100% de las masas de agua en mal estado, correspondientes a los escenarios P75, P50, P25 y P0, respectivamente (figura 26).

El estado del amonio, el fósforo y la DBO₅ en las masas de agua superficiales de la DHJ se encontraría en una situación similar a la línea base en un futuro lejano, si las cargas puntuales

de la EDAR se redujeran al 50%. El número de masas de agua en buen estado mejoraría significativamente si las cargas puntuales de amonio, fósforo y DBO₅ se redujeran al 25%. En contraste con los demás nutrientes y la DBO₅, el estado de los nitratos no mejoraría sustancialmente con la reducción de la contaminación puntual. Las medidas para reducir las concentraciones de nitratos deberían dirigirse a reducir la carga difusa. Según los resultados, para alcanzar en un futuro lejano un estado de los nitratos similar a la línea base, sería necesario reducir la carga difusa en un 25% (D75). Esto está en consonancia con la estrategia "de la granja a la mesa" de la UE (Comisión Europea, 2020), cuyo objetivo es garantizar una producción sostenible de alimentos reduciendo las pérdidas de nutrientes en al menos un 50% y, por tanto, reduciendo el uso de fertilizantes en al menos un 20% para 2030. Barreiro-Hurle et al., (2021) simularon el efecto de la estrategia "de la granja a la mesa" y constataron una reducción del balance bruto de nitrógeno del 42% en la Unión Europea. Otras estrategias como la modernización del regadío, incluida la fertiirrigación, se ajusta perfectamente a la estrategia europea. Tiene el potencial de disminuir la aplicación de nitrógeno en la agricultura entre un 25% y un 45% y reducir el exceso de producción de nitrógeno entre un 70% y un 83% (Pérez-Martín and Benedito-Castillo, 2023).

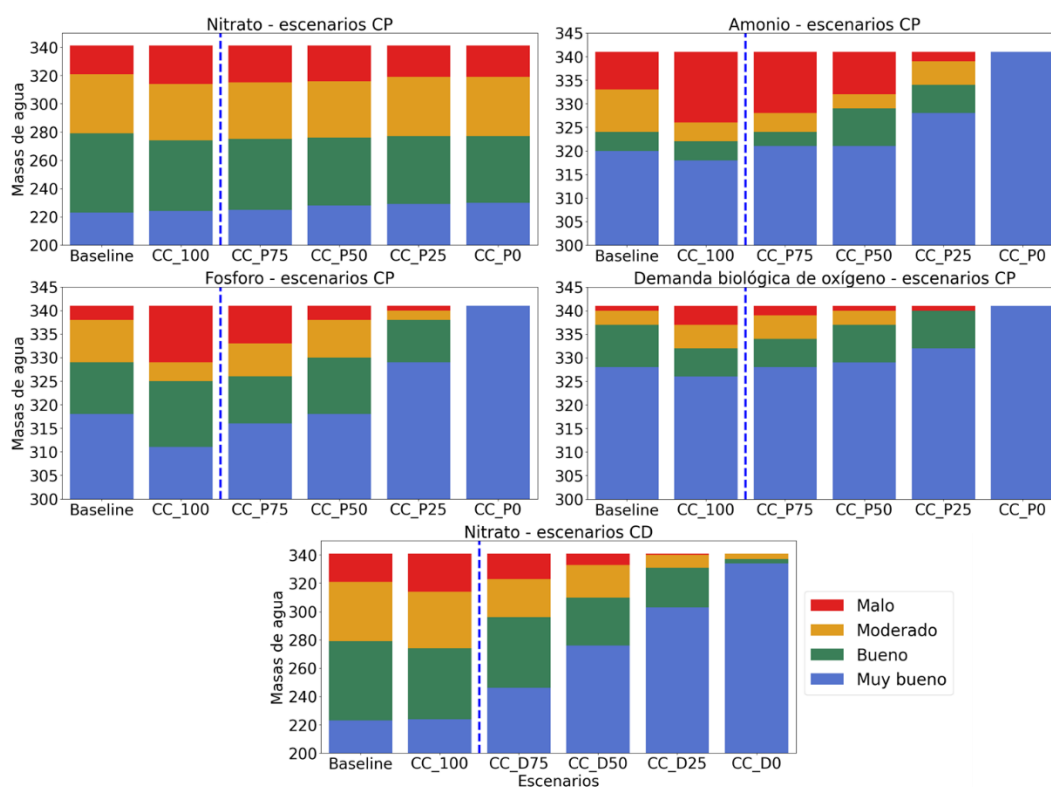


Figura 26. Efectos de diferentes escenarios de reducción de la contaminación difusa y puntual en el futuro lejano (2070-2100, RCP8.5) sobre el estado de contaminantes de las masas de agua superficial de la DHJ. La columna CC_100 incluye toda la carga generada por contaminación puntual (P) y difusa (D), los escenarios de reducción se muestran al lado derecho de la línea azul correspondiendo al 75%, 50%, 25% y 0% de cargas. Modificado de Dorado-Guerra et al. (2023).

En el contexto de la DHJ, este estudio destaca la necesidad de explorar estrategias de reducción de la contaminación antes de verter las aguas residuales en las masas de agua. Los cursos de agua intermitentes en la zona, los cuales en su mayoría el flujo depende de las plantas de tratamiento de aguas residuales y de la escorrentía agrícola, aumenta la importancia de estos

esfuerzos. En la revisión de literatura realizada se encontraron diversas estrategias para mitigar el impacto de los vertidos de aguas residuales procedentes de las EDAR.

Los sistemas de eliminación de nutrientes por membrana y biológicos presentan una eficacia superior en la eliminación de contaminantes, tanto sólidos en suspensión como compuestos de nitrógeno y fósforo (Shehata et al., 2023). Los reactores biológicos de membrana, caracterizados por su amplia superficie y su elevada concentración de biomasa, resultan especialmente eficaces por su eficiente capacidad de adsorción y biodegradación (Li and Zhang, 2018). Las mejoras de las infraestructuras, en particular las relacionadas con las técnicas de eliminación del fósforo, ofrecen la posibilidad de recuperar el fósforo, reduciendo así los niveles excesivos de este contaminante antes de que las aguas residuales lleguen a las masas de agua (Crini and Lichtfouse, 2019).

Recientemente se han realizado avances en las prácticas sostenibles relacionadas con el agua, como la reducción del consumo de agua, la reutilización de las aguas residuales depuradas para usos no potables y la integración de enfoques de gestión de las aguas pluviales. Estas prácticas han conseguido disminuir significativamente los volúmenes de vertidos de aguas residuales, aliviando la presión sobre los recursos hídricos provocada por las actividades agrícolas. Además, cada vez se reconoce más que las aguas residuales son un recurso valioso, con potencial para recuperar nutrientes, celulosa, biopolímeros y fertilizantes, mejorando así la sostenibilidad económica y medioambiental de los procesos de gestión de las aguas residuales (Foglia et al., 2023).

Las soluciones basadas en la naturaleza han sido propuestas como un enfoque viable y sostenible para combatir la contaminación excesiva por nutrientes en diferentes zonas (Liquete et al., 2016; Liu et al., 2023). Se prevé que estas soluciones, que incluyen la construcción de humedales y franjas de protección en aguas superficiales, presenten una mayor eficacia en la eliminación de nutrientes al abordar la contaminación concentrada en comparación con los escenarios de contaminación diluida, como las zanjas de drenaje con vegetación (Mancuso et al., 2021; Rizzo et al., 2023).

También se encontraron estudios que destacan el potencial de mejora del rendimiento en la reducción de contaminantes mediante la integración de tecnologías adicionales en los humedales artificiales, como el tratamiento ultravioleta y los reactores anaerobios (Nan et al., 2020). Investigaciones llevadas a cabo en España destacan la eficacia de los humedales artificiales de flujo horizontal subsuperficial para el tratamiento de aguas residuales domésticas (Andreo-Martínez et al., 2017). Estos sistemas mejorados presentan tasas elevadas de eliminación de diversos contaminantes, como nitrógeno total, fósforo total, sólidos suspendidos totales y DBO₅, lo que los hace adecuados para la reutilización de aguas residuales regeneradas en la agricultura. Además, los humedales artificiales se adaptan al tratamiento de aguas residuales agrícolas de fuentes difusas, que a menudo presentan concentraciones de contaminantes distintas de las de las aguas residuales de fuentes puntuales.

5.4 Predicción de la concentración de nitratos utilizando herramientas de aprendizaje supervisado y selección de características

En esta sección se presentan los resultados de la aplicación de herramientas de selección de características y algoritmos de aprendizaje supervisado para simular la concentración de nitratos usando una serie de datos de 19 variables, las cuales incluyen: clima, calidad del agua, hidrológicas, antropogénicas e indicadores ecológicos. La base de datos con la recopilación de estas variables se encuentra publicada en acceso abierto por Dorado-Guerra et al. (2022a). La metodología utilizada se describió en el capítulo 4 (figura 13).

Los métodos de selección de características se utilizaron para elegir los grupos de entrada de los algoritmos (tabla 4). El Grupo 1 está compuesto por 19 características, y el Grupo 2 por las 10 características con el valor más alto de la información mutua (MI, por sus siglas en inglés) y del coeficiente de correlación de Pearson. El Grupo 3 es similar al Grupo 2, pero se excluyó una variable (QBR) para aumentar el número de datos; el Grupo 4 está compuesto por las características seleccionadas mediante BorutaShap, y el Grupo 5 es una mezcla de los resultados encontrados con MI, coeficiente de Pearson (Grupo 3) y BorutaShap (Grupo 4). En el Grupo 5, se excluyó el nivel piezométrico debido a la disponibilidad de datos y porque demostró una correlación significativa con la distancia desde el nacimiento del río (DNR), que podría presentar colinealidad. El nitrito también se excluyó debido a la disponibilidad de datos y porque no mostró una relación fuerte con la concentración de nitrato.

Tabla 4. Grupos de entradas de variables a los algoritmos basados en el coeficiente de Pearson, la información mutua y el algoritmo BorutaShap (DNR: distancia desde el nacimiento del río; CD: contaminación difusa; OD: oxígeno disuelto; SS: sólidos solubles). Modificado de Dorado-Guerra et al. (2022).

Modelos	Variables de entrada	Número de variables	Cantidad de datos
Grupo 1	N, nivel piezométrico, DNR, nitrato-acuífero, QBR, IPS, IBMWP, NO ₂ , P, pH, NH ₄ , caudal, T _{agua} , CD, precipitación, T _{aire} , OD, SS, DBO ₅	19	240
Grupo 2	N, nivel piezométrico, DNR, nitrato-acuífero, QBR, IPS, IBMWP, NO ₂ , P, pH	10	265
Grupo 3	N, nivel piezométrico, DNR, nitrato-acuífero, IPS, IBMWP, NO ₂ , P, pH	9	420
Grupo 4	N, nivel piezométrico, DNR, IBMWP, P, pH, CD, precipitación	8	427
Grupo 5	N, DNR, nitrato-acuífero, IPS, IBMWP, P, pH, CD, precipitación	9	648

Usando los grupos de variables mencionados anteriormente se simuló la concentración de nitratos en la cuenca del río Júcar con los algoritmos RF y XGBoost. Para evaluar la precisión de predicción de estos modelos se calculó el indicador KGEM y sus tres parámetros, los valores obtenidos en la etapa de validación se muestran en las figuras 27a y 27b. En todos los modelos con el algoritmo RF la correlación lineal entre simulados y observados es superior a 0,88, el sesgo fue inferior al 10% y los errores en la variabilidad inferiores al 9%. El valor KGEM osciló entre 0,85 y 0,90, lo que significa que no hubo cambios significativos en el rendimiento del modelo

dentro de los distintos grupos. Sin embargo, el mejor índice KGEM se encontró con el Grupo 5, que disminuyó el sesgo y aumentó la correlación lineal. Mientras tanto, la función de densidad de probabilidad (PDF, por sus siglas en inglés) de los residuos en la validación muestra (figura 27c) que todos los grupos con el algoritmo RF estaban bien proporcionados, con valores más bajos de media y desviación estándar, con una elevada acumulación de errores en los valores cero. Las diferencias observadas entre los grupos con el índice KGEM están respaldadas por la PDF.

En los modelos con el algoritmo XGBoost, el rango del índice KGEM varía entre 0,77 y 0,87, la correlación lineal es superior a 0,86, el sesgo inferior al 6% y la variabilidad inferior al 16% (figura 27b.). En general, el algoritmo XGBoost mostró una tendencia a subestimar ligeramente la concentración de nitrato. El Grupo 5 mostró el mejor resultado, disminuyendo el sesgo en la simulación al 4% (figura 27b.), y mejorando el rendimiento del modelo en un 2% en comparación con el Grupo 1. La PDF muestra que los errores del Grupo 5 estaban bien proporcionados, con una media más baja y una alta acumulación en los valores cero, mientras que los otros grupos mostraron una mayor desviación estándar de los errores (figura 27d).

El grupo 5, formado por las variables con las mejores puntuaciones en MI y BorutaShap, se identificó como la combinación de entrada óptima para los dos algoritmos. Este grupo presenta una alta correlación lineal, sin sesgo con RF o ligeramente sesgada con XGBoost, y una variabilidad menor a los otros grupos. Además, la media y la desviación estándar de los errores tienen una alta acumulación en valores cero. BorutaShap se ha utilizado recientemente en diferentes campos, con un buen rendimiento en términos de reducción de características y precisión predictiva (Kleiman et al., 2021; Ghosh and Chaudhuri, 2022; Peiró-Signes et al., 2022). Además, el valor Shap incorporado en el algoritmo añade una importante capacidad explicativa que reduce el problema del sobreajuste (Ghosh and Chaudhuri, 2022). La combinación de los resultados de los dos métodos de selección de características y el conocimiento de los datos permitió excluir las variables que estaban muy correlacionadas y las que aportaban pocos datos. Se encontró que el nivel piezométrico depende de la DNR, por lo tanto, al eliminar el nivel piezométrico de los predictores se redujo la complejidad del modelo y se aumentó el tamaño de la serie de datos. El tamaño de la muestra tuvo un impacto significativo en el rendimiento del modelo y la predicción en este estudio, el aumento de los datos de entrenamiento y un conjunto más pequeño de características disminuyeron la varianza entre los residuos. Resultados similares han sido encontrados en anteriores estudios (Shahhosseini et al., 2019; Zamani Joharestani et al., 2019; Effrosynidis and Arampatzis 2021).

Los rendimientos más bajos se obtuvieron con el Grupo 2 en los dos algoritmos, formado por las 10 variables con las mejores puntuaciones de MI. Este grupo presenta una correlación lineal alta y un sesgo pequeño, sin embargo, la variabilidad de los datos es alta especialmente con XGBoost. Esto puede deberse a que la MI evalúa las características de forma independiente sin tener en cuenta las relaciones entre ellas, y las características se seleccionaron de forma univariante. Por lo tanto, MI no resuelve directamente el problema de las entradas redundantes (Nourani et al., 2017; Effrosynidis and Arampatzis, 2021).

Comparando los dos algoritmos en la fase de validación para el Grupo 5, RF obtuvo un rendimiento ligeramente mejor (3%) con respecto al sesgo y la varianza. Los resultados revelaron lo sensible que es XGBoost a la selección de características erróneas. En los grupos 2, 3 y 4, los índices de rendimiento de XGBoost disminuyeron (figura 27). Por el contrario, RF mostró un modelo más robusto, y la introducción de características erróneas o redundantes en RF no cambió considerablemente el rendimiento del modelo, ya que mantuvo un nivel de

rendimiento similar entre los grupos. En otras investigaciones en las que se utilizaron los algoritmos RF y XGBoost, los autores reportan un mejor rendimiento con XGBoost, aunque la diferencia con RF fue pequeña (Fan et al., 2018; Zhong et al., 2019; Kiangala and Wang, 2021; Peiró-Signes et al., 2022). XGBoost y RF son algoritmos de ensemble; por lo tanto, es difícil explicar sus predicciones, y cada uno tiene diferentes limitaciones. El rendimiento de RF depende de la cantidad de datos utilizados en el conjunto de datos de entrenamiento (Ghimire et al., 2022), mientras que XGBoost presenta resultados menos precisos cuando se trata de datos desequilibrados (Kiangala and Wang, 2021).

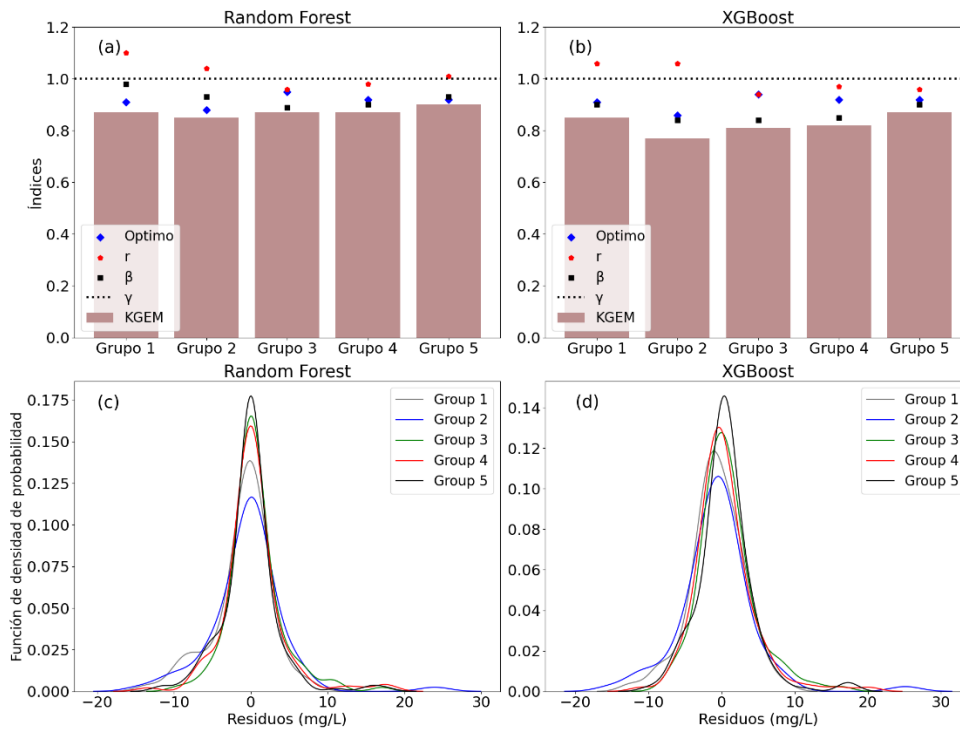


Figura 27. Componentes de KGEM para evaluar la simulación de la concentración de nitratos mediante los algoritmos RF (a) y XGBoost (b). Función de densidad de probabilidad de los residuos para la predicción de la concentración de nitratos mediante los algoritmos RF (c) y XGBoost (d) en la etapa de validación (r = coeficiente de correlación; β = ratio de sesgo; γ = ratio de los coeficientes de variación; KGEM= Eficiencia de Kling-Gupta modificada). Modificado de Dorado-Guerra et al. (2022).

El rendimiento obtenido de los modelos utilizando herramientas de aprendizaje supervisado es mejor a los modelos hidrológicos tradicionales aplicados en la cuenca del río Júcar. Un estudio anterior en esta cuenca reporta 58% de correlación lineal, un sesgo menor del 20% y variabilidad del 25%, obtenido con el acople de modelos hidrológicos y de calidad del agua (Dorado-Guerra et al., 2021). Los algoritmos RF y XGBoost mejoraron las medidas de correlación, sesgo y variabilidad alcanzadas con el acople de modelos hidrológicos en un 40% y 37%, respectivamente, siendo la correlación lineal el parámetro que más mejoró. Resultados similares fueron encontrados por Wu et al. (2017), quienes reportaron que los algoritmos de IA son estadísticamente mejores que los modelos hidrológicos.

6 Conclusiones

En esta tesis se caracterizó el efecto de contaminantes a las masas de agua superficiales de la DHJ, se evaluó el efecto del cambio climático y escenarios de reducción de la contaminación difusa y puntual a largo plazo en el estado de los contaminantes en las masas de agua superficiales. Además, se usaron algoritmos de aprendizaje supervisado con métodos de selección de características para mejorar la predicción de la concentración de nitratos.

En el primer artículo, se realizó la caracterización del estado de nitratos en las masas de agua superficial de la Demarcación Hidrográfica del Júcar (DHJ), utilizando los modelos PATRICAL y RREA. La integración de los modelos propuestos en este trabajo tiene una aplicación importante para la evaluación de la concentración de nitratos en masas de agua superficiales teniendo en cuenta la relación río-acuífero, con especial importancia en zonas áridas como el Mediterráneo, ya que se ha demostrado que con su aplicación es posible determinar el estado de nitratos y el origen de la contaminación. Basado en los indicadores obtenidos del acople de los modelos, estos demostraron la capacidad de clasificar las masas de agua superficiales en categorías de buen o mal estado de nitratos en la DHJ. Sin embargo, algunas diferencias entre los datos simulados y los observados en sistemas concretos sugieren la posibilidad de mejorar los modelos, en busca de obtener una modelación más precisa para respaldar la toma de decisiones y los objetivos medioambientales establecidos en la Directiva Marco del Agua (DMA).

En este trabajo se encontró una correlación directa entre las concentraciones de nitratos en los ríos y los acuíferos en el eje principal de los ríos Turia y Júcar, lo cual resalta la influencia de las aportaciones de aguas subterráneas en la calidad del agua de los ríos. Esto es especialmente significativo en las cuencas mediterráneas, donde una parte considerable de los caudales procede de fuentes subterráneas. Esta investigación destaca la importante contribución de las fuentes de contaminación difusa, principalmente procedentes de la agricultura intensiva, a la contaminación por nitratos en la DHJ. Aunque las fuentes puntuales, como las plantas de tratamiento de aguas residuales, generan cargas puntuales significativas, las fuentes difusas son responsables de la mayor parte de la contaminación. El aumento aguas abajo de la concentración de nitratos en la demarcación está asociado a la concentración de presiones antropogénicas, principalmente por las actividades agrícolas, lo que destaca la necesidad de adoptar medidas específicas de control de la contaminación, en especial prácticas eficaces de gestión agrícola para mitigar la contaminación por nitratos. También se encontró que los patrones climáticos tienen un papel fundamental en la calidad del agua, las concentraciones de nitratos con niveles más altos se presentaron durante los meses más lluviosos. La integración de aguas superficiales y subterráneas en la planeación hidrológica de las cuencas hidrográficas es de vital importancia, ya que permite identificar las principales presiones, focalizar acciones para mejorar el estado del recurso hídrico.

En el segundo artículo se evaluó cómo las variaciones en los patrones de precipitación y temperatura pueden alterar el estado de nitratos, amonio, fósforo y DBO₅ en las masas de agua superficiales de la DHJ a largo plazo (2070-2100, RCP8.5), también se determinó la relación entre la calidad del agua y el caudal; y se simuló escenarios de reducción de la contaminación difusa y puntual a largo plazo. Este estudio muestra los diferentes impactos del cambio climático sobre la calidad de las aguas superficiales en la DHJ. Mientras que se espera que las concentraciones de nitrato tengan un aumento moderado, las concentraciones de fósforo, amonio y DBO₅ podrían aumentar significativamente en un futuro lejano. Esto señala la necesidad de abordar la contaminación por nutrientes, a medida que el cambio climático agrava los problemas de calidad del agua. Por lo tanto, se requiere coordinar los esfuerzos entre las diferentes

instituciones en busca de reducir las pérdidas de nutrientes, en consonancia con estrategias de la UE como el enfoque "de la granja a la mesa". Otro aspecto que se destacó en este estudio es la vulnerabilidad a la contaminación de los tributarios y ríos intermitentes de la DHJ. Muchas de estas masas de agua se enfrentan a problemas relacionados con las plantas de tratamiento de aguas residuales y los procesos de autodepuración. Es importante centrar los esfuerzos de reducción de la contaminación en estas áreas específicas. Reconocer estas vulnerabilidades es crucial para la gestión holística de la calidad del agua y la protección de los ecosistemas acuáticos. Esta investigación sugiere que, si se reduce la contaminación difusa en un 25% y la contaminación puntual en un 50%, puede ser posible mantener las condiciones actuales de calidad del agua frente al cambio climático en un futuro lejano. Estos resultados son útiles para los responsables políticos y los gestores de los recursos hídricos, y subrayan la necesidad de un enfoque dual que se centre en la contaminación difusa y puntual. En el futuro habrá que estudiar la viabilidad y eficacia de estos escenarios de reducción en aplicaciones prácticas y considerar las posibles compensaciones y beneficios colaterales asociados a las estrategias de reducción de la contaminación.

En las cuencas mediterráneas el cambio climático reducirá los caudales circulantes aumentando la concentración de contaminantes en el agua. Las medidas de tratamiento de las aguas y de reducción de la contaminación difusa, pueden no ser suficientes bajo los escenarios de cambio climático, por lo que serán necesarias medidas adicionales para mantener el buen estado de las masas de agua superficiales y subterráneas. La tesis establece la metodología para determinar las medias adicionales necesarias para mantener el buen estado de las masas de agua y determina en el caso concreto de la DHJ que medias son necesarias para los cuatro contaminantes analizados: nitrato, DBO₅, fósforo y amonio.

En el tercer artículo se presentó la metodología para simular la concentración de nitratos aplicando herramientas de selección de características y algoritmos de aprendizaje supervisado a una serie de datos de 19 parámetros que incluyen variables de clima, calidad del agua, hidrológicas, antropogénicas e indicadores ecológicos. Los métodos de selección de características empleados en este estudio fueron la correlación de Pearson, la Información Mutua y BorutaShap, para identificar los parámetros clave que influyen en las concentraciones de nitrato en la cuenca del río Júcar. Los resultados consistentes de estos métodos destacaron la importancia de variables como el nitrógeno, la distancia desde el nacimiento del río, el nitrato en el agua subterránea, la precipitación y el nivel piezométrico en la predicción de los niveles de nitrato. Este análisis de características proporcionó información valiosa sobre los factores más influyentes que afectan a la calidad del agua. Respecto a los dos algoritmos de aprendizaje supervisado que se usaron, RF y XGBoost demostraron un rendimiento fiable en la predicción de concentraciones de nitrato. Estos modelos de aprendizaje automático superaron a los modelos hidrológicos tradicionales, mostrando su potencial para mejorar la predicción de la calidad del agua en la cuenca del río Júcar. El grupo de variable predictoras que combinó los resultados de múltiples métodos de selección de características y los conocimientos locales de la serie de datos, obtuvo sistemáticamente el mejor rendimiento de los modelos. RF mostró un rendimiento ligeramente mejor que XGBoost, especialmente sin validación cruzada, enfatizando la importancia de seleccionar algoritmos apropiados y considerar la validación cruzada cuando se construyen modelos predictivos.

Además, este estudio mostró la compleja relación existente entre diversos factores condicionantes y la contaminación por nitratos de las aguas superficiales. El nitrógeno es el factor predictivo más importante, con zonas de alto contenido en nitrógeno asociadas a niveles

elevados de nitratos, derivados principalmente de las actividades agrícolas. La distancia desde el nacimiento del río desempeñó un papel fundamental, ya que las zonas agrícolas situadas aguas abajo contribuyen significativamente a la contaminación por nitratos. Las precipitaciones mostraron efectos tanto positivos como negativos en la concentración de nitratos, influenciadas por factores como el caudal y la absorción de nitrógeno por los cultivos. El fósforo total y el pH también se identificaron como factores significativos, con umbrales de concentración específicos que influyen en los niveles de nitrato. Además, los índices ecológicos (IPS e IBMWP) mostraron una relación negativa con la concentración de nitratos, lo que indica la sensibilidad de las diatomeas y los macroinvertebrados a la contaminación por nitratos. La integración de modelos de aprendizaje supervisado en la simulación de la calidad del agua ofrece un enfoque prometedor para mejorar nuestra comprensión de los sistemas acuáticos, mejorar las capacidades de predicción y respaldar prácticas efectivas de la gestión del agua. Estos modelos tienen el potencial de revolucionar la forma en que monitoreamos, analizamos y protegemos los recursos hídricos, contribuyendo en última instancia a estrategias de gestión del agua sostenibles y resilientes.

6.1 Contribuciones originales de la tesis

Las contribuciones originales generadas durante la elaboración de este trabajo son:

- Acoplar el modelo hidrológico y de calidad del agua para simular la concentración de nitratos, amonio, fosforo y DBO₅ en las masas de agua superficiales teniendo en cuenta la interacción río-acuífero, las cargas difusas y puntuales. Esta metodología permitió relacionar las fuentes de contaminación por cada contaminante, como por ejemplo la contaminación por nitratos que también se ve influenciada por la relación río-acuífero. Además, se determinó la variación espacial y temporal del estado de nutrientes en las masas de agua. La metodología desarrollada se aplicó a la DHJ.
- Evaluación de los impactos potenciales del cambio climático sobre la calidad de las aguas superficiales, en un futuro lejano, explorando el efecto de estos cambios en la relación entre el caudal y la calidad del agua. Se obtuvo la variación espacial y temporal de la contaminación por nutrientes en la DHJ en la línea base y a largo plazo.
- Propuesta de escenarios de reducción de la contaminación puntual y difusa con el fin de reducir el impacto del cambio climático en las masas de agua superficiales en un futuro lejano. Revisión de posibles acciones para mitigar los efectos adversos del cambio climático en la DHJ.
- Base de datos de 19 parámetros de clima, calidad del agua, hidrológicos, antropogénicos e indicadores ecológicos, usados para predecir la contaminación por nitratos en la cuenca del río Júcar. La base de datos con la recopilación de estos parámetros se encuentra publicada en acceso abierto por Dorado-Guerra et al. (2022a).

- El desarrollo de una nueva metodología para predecir la concentración de nitratos usando métodos de selección de características y algoritmos de aprendizaje supervisado. El código de programación fue desarrollado en Python, se encuentra en proceso de publicación. Este código es útil para la predicción de cualquier otra variable, no solo relacionada con la calidad del agua, siempre que se tengan las variables de entrada adecuadas.
- La propuesta de un conjunto de variables relacionadas significativamente con la contaminación por nitratos en la cuenca del río Júcar. Estas variables dan luz para priorizar en los programas de monitoreo características relacionadas con esta problemática y también para mejorar la simulación de esta variable.

6.2 Líneas futuras de investigación

Se proponen algunas líneas de investigación futuras como continuación de la investigación realizada en esta tesis doctoral. Una vía clave para la investigación futura consiste en perfeccionar la integración de los modelos de aprendizaje automático con los modelos hidrológicos y de calidad de agua tradicionales. Aunque los modelos de aprendizaje automático como RF y XGBoost han demostrado una gran precisión en la predicción de la concentración de nitratos, existe la posibilidad de mejorar aún más su eficacia combinándolos con modelos basados en la física. Los estudios futuros podrían explorar enfoques de modelización híbridos que aprovechen los puntos fuertes de ambos tipos de modelos. Esto podría ofrecer una mejor comprensión de las complejas interacciones entre los factores naturales y antropogénicos que afectan a la calidad del agua. Para ello es preciso realizar nuevos esfuerzos, sobre todo en las cuencas más pequeñas, donde la disponibilidad de datos puede ser limitada.

La integración de diversas fuentes de datos como la teledetección, previsiones climáticas y datos de seguimiento en tiempo real, podrían mejorar las capacidades predictivas de los modelos de aprendizaje automático. La incorporación de datos espaciales y temporales de alta resolución puede proporcionar una comprensión más completa de los factores dinámicos que influyen en la calidad del agua. Estos datos deberían integrarse en modelos predictivos, sistemas de alerta temprana y sistemas de apoyo a la toma de decisiones mediante el desarrollo de herramientas fáciles de usar que puedan ser adoptados por las agencias medioambientales y los responsables políticos. La investigación debe centrarse en interfaces de fácil uso y herramientas de visualización para garantizar que la información generada en los modelos sea accesible y procesable para un público más amplio. Además, explorar el potencial de las iniciativas de ciencia ciudadana y la participación de la comunidad en la vigilancia de la calidad del agua, ya que puede mejorar los esfuerzos de recogida de datos y aumentar la conciencia sobre los problemas de contaminación en los recursos hídricos.

Otro escalón importante en el desarrollo de estrategias integradas de gestión de la calidad del agua es la comprensión de las relaciones entre la calidad del agua, el uso del suelo, los factores climáticos y socio-económicos. Esto implica incorporar en los modelos diferentes escenarios de cambio climático, patrones de uso del suelo e indicadores socio-económicos. Además, se necesitan estudios interdisciplinarios en los que se aborde desde diferentes disciplinas y con los responsables políticos el diseño de enfoques holísticos que mitiguen la contaminación de los recursos hídricos.

Dentro de las acciones que pueden ayudar a mitigar la contaminación por nutrientes se encuentran la aplicación de prácticas de agricultura de precisión, la zonificación del uso del suelo, explorar tecnologías avanzadas de tratamiento de aguas residuales, y soluciones basadas en la naturaleza. Entre las soluciones basadas en la naturaleza encontramos la planificación de infraestructuras verdes para reducir la escorrentía, la restauración de humedales, las zonas de amortiguación ribereñas y las prácticas de gestión sostenible de la tierra, para reducir los aportes de contaminantes y mejorar la calidad del agua, contribuyendo en última instancia a la gestión sostenible de los recursos hídricos superficiales. También es importante evaluar el impacto de las normativas sobre fuentes de contaminación puntuales y difusas, evaluar el éxito de los programas de reducción de nutrientes e identificar las mejores prácticas de gestión integrada de los recursos hídricos que tengan en cuenta las interacciones entre las aguas superficiales y las subterráneas.

La investigación futura en la modelación y gestión de la calidad del agua debería centrarse en avanzar en los algoritmos de aprendizaje automático, mejorar la integración de los modelos nuevos y tradicionales, adoptar la integración de datos de múltiples fuentes, captar la dinámica temporal y espacial, y explorar las respuestas de los ecosistemas y las estrategias de mitigación de la contaminación del agua en las zonas mediterráneas. Estas líneas de investigación tienen el potencial de contribuir a unas predicciones más precisas, a una gestión eficaz de la contaminación y a una planificación sostenible de los recursos hídricos en estas regiones ecológicamente sensibles.

7 Referencias

- Abbott, M.B., Bathurst, J.C., Cunge, J.A., O'Connell, P.E., Rasmussen, J., 1986. An introduction to the European Hydrological System — Systeme Hydrologique Europeen, "SHE", 1: History and philosophy of a physically-based, distributed modelling system. *J. Hydrol.* 87, 45–59. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(86\)90114-9](https://doi.org/10.1016/0022-1694(86)90114-9)
- Alba-Tercedor, J., Jaímez-Cuéllar, P., Álvarez, M., Avileés, J., Bonada, N., Casas, J., Mellado, A., Ortega, M., Pardo, I., Prat, N., Rieradevall, M., Robles, S., Elisa Saínez-Cantero, C., Sánchez-Ortega, A., Suañez, M.L., Toro, M., Vidal-Abarca, M.R., Vivas, S., Zamora-Munõz, C., 2002. Caracterización del estado ecológico de ríos mediterráneos ibéricos mediante el índice IBMWP (antes BMWP'). *Limnetica* 21, 175–185. <https://doi.org/10.23818/limn.21.24>
- Alcon, F., Zabala, A., Martínez-Paz, J., 2022. Assessment of social demand heterogeneity to inform agricultural diffuse pollution mitigation policies. *Ecol. Econ.* 191. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2021.107216>
- Amblar-Francés, M.P., Pastor-saavedra, M.A., Casado-calle, M.J., Ramos-calzado, P., Rodríguez-camino, E., 2018. Strategy for generation of climate change projections feeding Spanish impact community. *Spec. Issue 17th EMS Annu. Meet. Eur. Conf. Appl. Meteorol. Climatol.* 217–230.
- Amblar-Francés, P., Casado-Calle, M.J., Pastor-Saavedra, A., Ramos-Calzado, P., Rodríguez-Camino, E., 2017. Guía de escenarios regionalizados de cambio climático sobre España a partir de los resultados del IPCC-AR5 - State Meteorological Agency - AEMET - Spanish Government.
- Amin, M.G.M., Akter, A., Jahangir, M.M.R., Ahmed, T., 2021. Leaching and runoff potential of nutrient and water losses in rice field as affected by alternate wetting and drying irrigation. *J. Environ. Manage.* 297, 113402. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113402>
- Andreo-Martínez, P., García-Martínez, N., Quesada-Medina, J., Almela, L., 2017. Domestic wastewaters reuse reclaimed by an improved horizontal subsurface-flow constructed wetland: A case study in the southeast of Spain. *Bioresour. Technol.* 233, 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.123>
- Arnold, J.G., Srinivasan, R., Muttiah, S., Williams, J., 1998. Large area hydrologic modeling and assessment Part 1: Model development. *J. Am. Water Resour. Assoc.* 34, 70. [https://doi.org/10.1016/S0899-9007\(00\)00483-4](https://doi.org/10.1016/S0899-9007(00)00483-4)
- Bagherzadeh, F., Mehrani, M., Basirifard, M., Roostaei, J., 2021. Journal of Water Process Engineering Comparative study on total nitrogen prediction in wastewater treatment plant and effect of various feature selection methods on machine learning algorithms performance. *J. Water Process Eng.* 41, 102033. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102033>
- Ball, G., Regier, P., González-Pinzón, R., Reale, J., Van Horn, D., 2021. Wildfires increasingly impact western US fluvial networks. *Nat. Commun.* 12, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22747-3>
- Bao, Q., An, D., Thang, N., Reza, A., Islam, T., 2022. Random forest and nature-inspired algorithms for mapping groundwater nitrate concentration in a coastal multi-layer aquifer system. *J. Clean. Prod.* 343, 130900. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130900>

- Barreiro-Hurle, J., Bogonos, M., Himics, M., Jordan, H., Pérez-Domiguez, I., Sahoo, A., Salputra, G., Weiss, F., Baldoni, E., Elleby, C., 2021. Modelling environmental and climatic ambition in the agricultural sector with the CAPRI model - Publications Office of the EU, 2021. Luxembourg. <https://doi.org/10.2760/98160>
- Beamonte Córdoba, E., Casino Martínez, A., Veres Ferrer, E., 2010. Water quality indicators: Comparison of a probabilistic index and a general quality index. The case of the Confederación Hidrográfica del Júcar (Spain). *Ecol. Indic.* 10, 1049–1054. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2010.01.013>
- Behrendt, H., 2000. Nutrient emissions into river basins of Germany: research report 29625515.
- Biau, G., Scornet, E., 2016. A random forest guided tour. *Test* 25, 197–227. <https://doi.org/10.1007/s11749-016-0481-7>
- Bolinches, A., De Stefano, L., Paredes-Arquiola, J., 2020. Designing river water quality policy interventions with scarce data: the case of the Middle Tagus Basin, Spain. *Hydrol. Sci. J.* 65, 749–762. <https://doi.org/10.1080/02626667.2019.1708915>
- Bouraoui, F., Grizzetti, B., 2014. Modelling mitigation options to reduce diffuse nitrogen water pollution from agriculture. *Sci. Total Environ.* 468–469, 1267–1277. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.066>
- Breiman, L., 2001. Random forests. *Mach. Learn.* 45(1), 5–32. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1023/A:1010933404324>
- Buonocore, C., Gomiz Pascual, J.J., Pérez Cayeiro, M.L., Mañanes Salinas, R., Bruno Mejías, M., 2021. Modelling the impacts of climate and land use changes on water quality in the Guadiana basin and the adjacent coastal area. *Sci. Total Environ.* 776, 146034. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146034>
- Carey, R.O., Hochmuth, G.J., Martinez, C.J., Boyer, T.H., Dukes, M.D., Toor, G.S., Cisar, J.L., 2013. Evaluating nutrient impacts in urban watersheds: Challenges and research opportunities. *Environ. Pollut.* 173, 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.004>
- Carvalho, L., Mackay, E.B., Cardoso, A.C., Baattrup-Pedersen, A., Birk, S., Blackstock, K.L., Borics, G., Borja, A., Feld, C.K., Ferreira, M.T., Globevnik, L., Grizzetti, B., Hendry, S., Hering, D., Kelly, M., Langaas, S., Meissner, K., Panagopoulos, Y., Penning, E., Rouillard, J., Sabater, S., Schmedtje, U., Spears, B.M., Venohr, M., van de Bund, W., Solheim, A.L., 2019. Protecting and restoring Europe's waters: An analysis of the future development needs of the Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 658, 1228–1238. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.255>
- Castrillo, M., López, A., 2020. Estimation of high frequency nutrient concentrations from water quality surrogates using machine learning methods. *Water Res.* 172. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115490>
- Cemagref, 1982. Etude des Méthodes Biologiques d'Appréciation Quantitative de la qualité des eaux. Rapport QE Lyon & Agence de l'Eau Rhone-Méditerranée- Corse.
- Čerkasova, N., Umgiesser, G., Ertürk, A., 2018. Development of a hydrology and water quality model for a large transboundary river watershed to investigate the impacts of climate change – A SWAT application. *Ecol. Eng.* 124, 99–115. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2018.09.025>
- Chandrashekar, G., Sahin, F., 2014. A survey on feature selection methods. *Comput. Electr. Eng.* 40, 16–28. <https://doi.org/10.1016/j.compeleceng.2013.11.024>

- Charlton, M.B., Bowes, M.J., Hutchins, M.G., Orr, H.G., Soley, R., Davison, P., 2018. Mapping eutrophication risk from climate change: Future phosphorus concentrations in English rivers. *Sci. Total Environ.* 613–614, 1510–1526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.218>
- Chen, S., Ling, J., Blancheton, J., 2006. Nitrification kinetics of biofilm as affected by water quality factors. *Aquac. Eng.* 34, 179–197. <https://doi.org/10.1016/j.aquaeng.2005.09.004>
- Chen, T., Guestrin, C., 2016. XGBoost: A Scalable Tree Boosting System. Preprints, the 22nd ACM SIGKDD International Conference 19.
- CLC, 2018. Corine Land Cover, Ministerio de Fomento, Gobierno de España [WWW Document].
- Conant, B., Robinson, C.E., Hinton, M.J., Russell, H.A.J., 2019. A framework for conceptualizing groundwater-surface water interactions and identifying potential impacts on water quality, water quantity, and ecosystems. *J. Hydrol.* 574, 609–627. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.04.050>
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2023. PLAN HIDROLÓGICO DE LA DEMARCACIÓN HIDROGRÁFICA DEL JÚCAR MEMORIA-ANEJO 7 EVALUACIÓN DE LAS PRESIONES, IMPACTO Y RIESGO DE LAS MASAS DE AGUA 1–810.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022a. Ciclo de planificación hidrológica 2022 - 2027. Evaluación del estado de las masas de agua superficial y subterránea.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022b. Plan hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar Memoria.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2022c. Ciclo de planificación hidrológica 2022 – 2027.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2018. Plan Especial de Sequía.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015a. Plan Hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar. Memoria 852.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015b. Plan hidrológico de la demarcación hidrográfica del júcar memoria - Anejo 7 inventario de presiones.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015c. Plan Hidrológico de La Demarcación Hidrográfica Del Júcar Memoria - Anejo 2 Inventario de Recursos hídricos 896.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, 2015d. Plan hidrológico de la Demarcación Hidrográfica del Júcar. Memoria – anejo 12. Evaluación del estado de las masas de agua superficial y subterránea. Ciclo de planificación hidrológica 2015 – 2021.
- Confederación Hidrográfica del Júcar, n.d. Sistema de información del agua de la Confederación Hidrográfica del Júcar [WWW Document]. 2020. URL <https://aps.chj.es/siajucar/> (accessed 12.16.19).
- Contreras, W.A., Lidón, A.L., Ginestar, D., Bru, R., 2009. Compartmental model for nitrogen dynamics in citrus orchards. *Math. Comput. Model.* 50, 794–805. <https://doi.org/10.1016/j.mcm.2009.05.008>
- Corominas, L., Acuña, V., Ginebreda, A., Poch, M., 2013. Integration of freshwater environmental policies and wastewater treatment plant management. *Sci. Total Environ.* 445–446, 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.12.055>
- Cover, T.M., Thomas, J.A., 2006. Elements of information theory second edition solutions to problems, Internet Access.

- Cresswell, H., 2004. Agriculture, Hydrology and Water Quality., *Vadose Zone Journal*. <https://doi.org/10.2136/vzj2004.0726>
- Crini, G., Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 17, 145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Cruz, S., Cordovil, C.M. d. S., Pinto, R., Brito, A.G., Cameira, M.R., Gonçalves, G., Poulsen, J.R., Thodsen, H., Kronvang, B., May, L., 2019. Nitrogen in water-Portugal and Denmark: Two contrasting realities. *Water (Switzerland)* 11, 1–20. <https://doi.org/10.3390/w11061114>
- Cui, M., Zeng, L., Qin, W., Feng, J., 2020. Measures for reducing nitrate leaching in orchards:A review. *Environ. Pollut.* 263, 114553. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114553>
- De Paz, J.M., Ramos, C., 2004. Simulation of nitrate leaching for different nitrogen fertilization rates in a region of Valencia (Spain) using a GIS-GLEAMS system. *Agric. Ecosyst. Environ.* 103, 59–73. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2003.10.006>
- De Rainville, F.M., Durand, A., Fortin, F.A., Tanguy, K., Maldague, X., Panneton, B., Simard, M.J., 2014. Bayesian classification and unsupervised learning for isolating weeds in row crops. *Pattern Anal. Appl.* 17, 401–414. <https://doi.org/10.1007/s10044-012-0307-5>
- Defterdarović, J., Filipović, L., Kranjčec, F., Ondrašek, G., Kikić, D., Novosel, A., Mustać, I., Krevh, V., Magdić, I., Rubinić, V., Bogunović, I., Dugan, I., Čopec, K., He, H., Filipović, V., 2021. Determination of soil hydraulic parameters and evaluation of water dynamics and nitrate leaching in the unsaturated layered zone: A modeling case study in central croatia. *Sustain.* 13, 1–20. <https://doi.org/10.3390/su13126688>
- Dorado-Guerra, D.Y., Corzo-Perez, G., Paredes-Arquiola, J., Perez-Martin, M.A., 2022a. Dataset on surface water features of the Júcar River Basin, Valencia (Spain) to predict nitrate concentration. <https://doi.org/10.4121/21588189>
- Dorado-Guerra, D.Y., Corzo-Pérez, G., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., 2022b. Machine learning models to predict nitrate concentration in a river basin. *Environ. Res. Commun.* 4. <https://doi.org/10.1088/2515-7620/acabb7>
- Dorado-Guerra, D.Y., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., Corzo-Pérez, G., Ríos-Rojas, L., 2023. Effect of climate change on the water quality of Mediterranean rivers and alternatives to improve its status. *J. Environ. Manage.* 43, 15. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.119069>
- Dorado-Guerra, D.Y., Paredes-Arquiola, J., Pérez-Martín, M.Á., Hermann, H.T., 2021. Integrated surface-groundwater modelling of nitrate concentration in mediterranean rivers, the júcar river basin district, Spain. *Sustain.* 13. <https://doi.org/10.3390/su132212835>
- Doung, T., Feurtet-Mazel, A., Coste, M., Dam, K., Boudou, A., 2007. Dynamics of diatom colonization process in some rivers influenced by urban pollution (Hanoi , Vietnam). *Ecol. Indic.* 7, 839–851. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2006.10.003>
- EEA, 2018. European Waters—Assessment of Status And Pressures, Parents and Children Communicating with Society: Managing Relationships Outside of Home. <https://doi.org/10.2800/303664>
- Effrosynidis, D., Arampatzis, A., 2021. An evaluation of feature selection methods for environmental data. *Ecol. Inform.* 61, 101224. <https://doi.org/10.1016/j.ecoinf.2021.101224>
- Efthimiou, G.C., Kovalets, I. V., Argyropoulos, C.D., Venetsanos, A., Andronopoulos, S.,

- Kakosimos, K.E., 2018. Evaluation of an inverse modelling methodology for the prediction of a stationary point pollutant source in complex urban environments. *Build. Environ.* 143, 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.07.003>
- El-Khoury, A., Seidou, O., Lapen, D.R.L., Que, Z., Mohammadian, M., Sunohara, M., Bahram, D., 2015. Combined impacts of future climate and land use changes on discharge, nitrogen and phosphorus loads for a Canadian river basin. *J. Environ. Manage.* 151, 76–86. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.12.012>
- Ennaji, O., Vergütz, L., El Allali, A., 2023. Machine learning in nutrient management: A review. *Artif. Intell. Agric.* 9, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.aiaa.2023.06.001>
- Ensign, S.H., Doyle, M.W., 2006. Nutrient spiraling in streams and river networks 111, 1–13. <https://doi.org/10.1029/2005JG000114>
- EPA, 2012. Guidance for Using PRZM-GW in Drinking Water Exposure Assessments.
- Estrela-Segrelles, C., Gómez-Martínez, G., Pérez-Martín, M.Á., 2021. Risk assessment of climate change impacts on Mediterranean coastal wetlands. Application in Júcar River Basin District (Spain). *Sci. Total Environ.* 790, 148032. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148032>
- Estrela, T., Fidalgo, A., Fullana, J., Maestu, J., Pérez, M.A., Pujante, A.M., 2004. Júcar Pilot River Basin, Provisional Article 5 Report Pursuant to the Water Framework Directive, Confederación Hidrográfica del Júcar Ministerio de Medio Ambiente.
- Estrela, T., Pérez-Martin, M.A., Vargas, & E., 2012. Impacts of climate change on water resources in Spain. *Hydrol. Sci. Journal-Journal des Sci. Hydrol.* 57, 1154–1167. <https://doi.org/10.1080/02626667.2012.702213>
- European Commission, 2020. Farm to Fork Strategy for a fair, healthy and environmentally-friendly food system. Brussels.
- Evans, A.E., Mateo-Sagasta, J., Qadir, M., Boelee, E., Ippolito, A., 2019. Agricultural water pollution: key knowledge gaps and research needs. *Curr. Opin. Environ. Sustain.* 36, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2018.10.003>
- Ewen, J., Geoff, P., OConnell, E., 2000. SHETRAN: Distributed river basin flow and transport modeling system. *J. Hydrol. Eng.* 5, 250–258.
- Ezzati, G., Kyllmar, K., Barron, J., 2023. Long-term water quality monitoring in agricultural catchments in Sweden: Impact of climatic drivers on diffuse nutrient loads. *Sci. Total Environ.* 864, 160978. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160978>
- Fabian, P.S., Kwon, H.H., Vithanage, M., Lee, J.H., 2023. Modeling, challenges, and strategies for understanding impacts of climate extremes (droughts and floods) on water quality in Asia: A review. *Environ. Res.* 225, 115617. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115617>
- Fan, J., Yue, W., Wu, L., Zhang, F., Cai, H., Wang, X., Lu, X., Xiang, Y., 2018. Evaluation of SVM, ELM and four tree-based ensemble models for predicting daily reference evapotranspiration using limited meteorological data in different climates of China. *Agric. For. Meteorol.* 263, 225–241. <https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2018.08.019>
- FAO, IWMI, 2018. More people, more food, worse water? a global review of water pollution from agriculture.
- Fernandes, A.C.P., Fernandes, L.F.S., Terêncio, D.P.S., Cortes, R.M.V., Pacheco, F.A.L., 2019. Seasonal and scale effects of anthropogenic pressures on water quality and ecological

- integrity: A study in the Sabor River basin (NE Portugal) using partial least squares-path modeling. *Water (Switzerland)* 11. <https://doi.org/10.3390/w11091941>
- Ferreira, D., De Almeida, J.A., Simões, M., Pérez-Martín, M., 2016. Agricultural practices and geostatistical evaluation of nitrate pollution of groundwater in the Júcar River Basin District, Spain. *Emirates J. Food Agric.* 28, 415–424. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2016-04-346>
- Ferrer, J., Pérez-Martín, M.A., Jiménez, S., Estrela, T., Andreu, J., 2012. GIS-based models for water quantity and quality assessment in the Júcar River Basin, Spain, including climate change effects. *Sci. Total Environ.* 440, 42–59. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.032>
- Fissore, C., Hobbie, S.E., King, J.Y., McFadden, J.P., Nelson, K.C., Baker, L.A., 2012. The residential landscape: Fluxes of elements and the role of household decisions. *Urban Ecosyst.* 15, 1–18. <https://doi.org/10.1007/s11252-011-0189-0>
- Foglia, A., González-Camejo, J., Radini, S., Sgroi, M., Li, K., Eusebi, A.L., Fatone, F., 2023. Transforming wastewater treatment plants into reclaimed water facilities in water-unbalanced regions. An overview of possibilities and recommendations focusing on the Italian case. *J. Clean. Prod.* 410. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137264>
- Garabaghi, F.H., 2022. Performance Evaluation of Machine Learning Models with Ensemble Learning Approach in Classification of Water Quality Indices Based on Different Subset of Features.
- Geris, J., Comte, J.C., Franchi, F., Petros, A.K., Tirivarombo, S., Selepeng, A.T., Villholth, K.G., 2022. Surface water-groundwater interactions and local land use control water quality impacts of extreme rainfall and flooding in a vulnerable semi-arid region of Sub-Saharan Africa. *J. Hydrol.* 609, 127834. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127834>
- Gervasi, O., Murgante, B., Misra, S., Maria, A., Goos, G., 2022. Computational Science and Its Applications – ICCSA 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-10545-6>
- Ghimire, S., Deo, R.C., Casillas-Pérez, D., Salcedo-Sanz, S., 2022. Boosting solar radiation predictions with global climate models, observational predictors and hybrid deep-machine learning algorithms. *Appl. Energy* 316, 119063. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119063>
- Ghosh, I., Chaudhuri, T.D., 2022. Integrating Navier-Stokes Equation and Neoteric iForest-BorutaShap-Facebook Prophet Framework for Stock Market Prediction: An Application in Indian Context. *Expert Syst. Appl.* 118391. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2022.118391>
- Giri, S., Mishra, A., Zhang, Z., Lathrop, R.G., Alnahit, A.O., 2021. Meteorological and hydrological drought analysis and its impact on water quality and stream integrity. *Sustain.* 13, 1–24. <https://doi.org/10.3390/su13158175>
- Gómez-Martínez, G., Pérez-Martín, M.A., Estrela-Monreal, T., del-Amo, P., 2018. North Atlantic Oscillation as a Cause of the Hydrological Changes in the Mediterranean (Júcar River, Spain). *Water Resour. Manag.* 32, 2717–2734. <https://doi.org/10.1007/s11269-018-1954-0>
- Gonzalez-Silva, B.M., Nair, A.M., Fiksdal, D.B., Prestvik, J., Østerhus, S.W., 2022. Enhancing nutrient recovery by optimizing phosphorus stripping of bio-P sludge: Experimental analysis and modeling. *J. Water Process Eng.* 48. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102857>

- Gourevitch, J.D., Koliba, C., Rizzo, D.M., Zia, A., Ricketts, T.H., 2021. Quantifying the social benefits and costs of reducing phosphorus pollution under climate change. *J. Environ. Manage.* 293, 112838. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112838>
- Grande, E., Visser, A., Beitz, P., Moran, J., 2019. Examination of nutrient sources and transport in a catchment with an audubon certified golf course. *Water (Switzerland)* 11. <https://doi.org/10.3390/w11091923>
- Grinsven, H.J.M. Van, Bouwman, L., Cassman, K.G., Es, H.M. Van, Mccrackin, M.L., Beusen, A.H.W., 2015. Losses of Ammonia and Nitrate from Agriculture and Their Effect on Nitrogen Recovery in the European Union and the United States between 1900 and 2050. *J. Environ. Qual.* <https://doi.org/10.2134/jeq2014.03.0102>
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., 2006. Assessment of Nitrogen and Phosphorus Environmental Pressure at European Scale.
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., Aloe, A., 2012. Changes of nitrogen and phosphorus loads to European seas. *Glob. Chang. Biol.* 18, 769–782. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2011.02576.x>
- Grizzetti, B., Liqueste, C., Pistocchi, A., Vigiak, O., Zulian, G., Bouraoui, F., Roo, A. De, Cardoso, A.C., 2019. Relationship between ecological condition and ecosystem services in European rivers , lakes and coastal waters. *Sci. Total Environ.* 671, 452–465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.155>
- Grizzetti, B., Vigiak, O., Udias, A., Aloe, A., Zanni, M., Bouraoui, F., Pistocchi, A., 2021. How EU policies could reduce nutrient pollution in European inland and coastal waters. *Glob. Environ. Chang.* 69, 102281. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102281>
- Grizzetti, B., Vigiak, O., Udias, A., Aloe, A., Zanni, M., Bouraoui, F., Pistocchi, A., Dorati, C., Friedland, R., De Roo, A., Benitez Sanz, C., Leip, A., Bielza, M., 2021. How EU policies could reduce nutrient pollution in European inland and coastal waters. *Glob. Environ. Chang.* 69, 102281. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102281>
- Gu, X., Sun, H., Tick, G.R., Lu, Y., Zhang, Youkuan, Zhang, Yong, Schilling, K., 2020. Identification and Scaling Behavior Assessment of the Dominant Hydrological Factors of Nitrate Concentrations in Streamflow. *J. Hydrol. Eng.* 25, 06020002. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)he.1943-5584.0001934](https://doi.org/10.1061/(asce)he.1943-5584.0001934)
- Guggenmos, M.R., Daughney, C.J., Jackson, B.M., Morgenstern, U., 2011. Regional-scale identification of groundwater-surface water interaction using hydrochemistry and multivariate statistical methods, Wairarapa Valley, New Zealand. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 15, 3383–3398. <https://doi.org/10.5194/hess-15-3383-2011>
- Gupta, H. V., Kling, H., Yilmaz, K.K., Martinez, G.F., 2009. Decomposition of the mean squared error and NSE performance criteria: Implications for improving hydrological modelling. *J. Hydrol.* 377, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.08.003>
- Ha, N., Nguyen, H.Q., Cung, N., 2020. Estimation of nitrogen and phosphorus concentrations from water quality surrogates using machine learning in the Tri An Reservoir , Vietnam. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08731-2>
- Hara, J., Atique, U., An, K.G., 2020. Multiyear links between water chemistry, algal chlorophyll, drought-flood regime, and nutrient enrichment in a morphologically complex reservoir. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 1–22. <https://doi.org/10.3390/ijerph17093139>
- Harrison, S., McAree, C., Mulville, W., Sullivan, T., 2019. The problem of agricultural ‘diffuse’ pollution: Getting to the point. *Sci. Total Environ.* 677, 700–717.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.169>

- Harvey, Judson W., Gooseff, M., 2015. River corridor science: Hydrologic exchange and ecological consequences from bedforms to basins. *Water Resour. Res.* 51, 6893–6922. <https://doi.org/10.1002/2015WR017617>. Received
- He, S., Wu, J., Wang, D., He, X., 2022. Predictive modeling of groundwater nitrate pollution and evaluating its main impact factors using random forest. *Chemosphere* 290, 133388. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133388>
- Hernandez-Sancho, F., Molinos-Senante, M., Sala-Garrido, R., 2011. Cost modelling for wastewater treatment processes. *Desalination* 268, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.042>
- Hill, A.R., 2019. Groundwater nitrate removal in riparian buffer zones: a review of research progress in the past 20 years. *Biogeochemistry* 143, 347–369. <https://doi.org/10.1007/s10533-019-00566-5>
- Hilton, J., Hare, M.O., Bowes, M.J., Jones, J.I., 2006. How green is my river ? A new paradigm of eutrophication in rivers. *Sci. Total Environ.* 365, 66–83. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.02.055>
- Huang, H., Ouyang, W., Guo, B., Shi, Y., Hao, F., 2014. Vertical and horizontal distribution of soil parameters in intensive agricultural zone and effect on diffuse nitrogen pollution. *Soil Tillage Res.* 144, 32–40. <https://doi.org/10.1016/j.still.2014.07.006>
- Huang, P., Sauquet, E., Vidal, J.P., Riba, N. Da, 2022. Vulnerability of water resource management to climate change: Application to a Pyrenean valley. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 44, 101241. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101241>
- Hutchins, M.G., Harding, G., Jarvie, H.P., Marsh, T.J., Bowes, M.J., Loewenthal, M., 2020. Intense summer floods may induce prolonged increases in benthic respiration rates of more than one year leading to low river dissolved oxygen. *J. Hydrol. X* 8, 100056. <https://doi.org/10.1016/j.hydroa.2020.100056>
- IGME-DGA, 2012. Trabajos de la Actividad 4 “Identificación y caracterización de la interrelación que se presenta entre aguas subterráneas, cursos fluviales, descargas por manantiales, zonas húmedas y otros ecosistemas naturales de especial interés hídrico”. DHJ. Institut.
- Illueca-Muñoz, J., Mendoza-Roca, J.A., Iborra-Clar, A., Bes-Piá, A., Fajardo-Montañana, V., Martínez-Francisco, F.J., Bernácer-Bonora, I., 2008. Study of different alternatives of tertiary treatments for wastewater reclamation to optimize the water quality for irrigation reuse. *Desalination* 222, 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.157>
- Izzuan, H., Yusri, H., Afhzan, A., Rahim, A., Lailatul, S., Hassan, M., Shairah, I., Halim, A., Abdullah, N.E., 2022. Water Quality Classification Using SVM And XGBoost Method. *IEEE 13th Control Syst. Grad. Res. Colloq.* 231–236.
- Jamei, M., Karbasi, M., Malik, A., 2022. Developing hybrid data-intelligent method using Boruta-random forest optimizer for simulation of nitrate distribution pattern. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2022.107715>
- Jiménez, A., 2017. Evaluación de la calidad del agua en la cuenca del río Guadalquivir mediante técnicas de modelación a gran escala y propuesta de medidas de corrección. Univ. Politècnica València.
- Jin, L., Whitehead, P.G., Futter, M.N., Lu, Z., 2012. Modelling the impacts of climate change on

- flow and nitrate in the River Thames: Assessing potential adaptation strategies. *Hydrol. Res.* 43, 902–916. <https://doi.org/10.2166/nh.2011.080>
- Johanson, R.C., Imhoff, J.C., Kittle, J.L.J., Donigian, A.S.J., 1984. *Hydrological Simulation (HSPF) : Users Manual for Re 8.0* 767.
- Johnston, S.G., Maher, D.T., 2022. Drought, megafires and flood - climate extreme impacts on catchment-scale river water quality on Australia's east coast. *Water Res.* 218, 118510. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118510>
- Kamrath, B., Yuan, Y., 2023. Streamflow duration curve to explain nutrient export in Midwestern USA watersheds: Implication for water quality achievements. *J. Environ. Manage.* 336, 117598. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117598>
- Karaouzas, I., Smeti, E., Kalogianni, E., Skoulikidis, N.T., 2019. Ecological status monitoring and assessment in Greek rivers : Do macroinvertebrate and diatom indices indicate same responses to anthropogenic pressures? *Ecol. Indic.* 101, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.01.011>
- Keany, E., 2021. BorutaShap 1.0.16 [WWW Document]. URL <https://pypi.org/project/BorutaShap/> (accessed 8.5.22).
- Keany, E., 2020. BorutaShap : A wrapper feature selection method which combines the Boruta feature selection algorithm with Shapley values. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.4247618>
- Keller, A.A., Garner, K., Rao, N., Knipping, E., Thomas, J., 2023. Hydrological models for climate-based assessments at the watershed scale: A critical review of existing hydrologic and water quality models. *Sci. Total Environ.* 867, 161209. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161209>
- Kiangala, S.K., Wang, Z., 2021. An effective adaptive customization framework for small manufacturing plants using extreme gradient boosting-XGBoost and random forest ensemble learning algorithms in an Industry 4.0 environment. *Mach. Learn. with Appl.* 4, 100024. <https://doi.org/10.1016/j.mlwa.2021.100024>
- Kim, A., Hak Kim, J., Patel, R., 2022. Modification strategies of membranes with enhanced Anti-biofouling properties for wastewater Treatment: A review. *Bioresour. Technol.* 345, 126501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126501>
- Kleiman, M., Barenholtz, E., Galvin, J., 2021. Screening for Early-Stage Alzheimer's Disease Using Optimized Feature Sets and Machine Learning. *HHS Public Access* 81, 355–366. <https://doi.org/10.3233/JAD-201377.SCREENING>
- Kling, H., Fuchs, M., Paulin, M., 2012. Runoff conditions in the upper Danube basin under an ensemble of climate change scenarios. *J. Hydrol.* 424–425, 264–277. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.01.011>
- Konečná, J., Karásek, P., Beitlerová, H., Fučík, P., Kapička, J., Podhrázská, J., Kvítek, T., 2019. Using WaTEM/SEDEM and HEC-HMS models for the simulation of episodic hydrological and erosion events in a small agricultural catchment. *Soil Water Res.* 2019, 1–12. <https://doi.org/10.17221/202/2018-swr>
- Krause, S., Boano, F., Cuthbert, M., Fleckenstein, J.H., Lewandowski, J., 2014. Understanding process dynamics at aquifer-surface water interfaces: An introduction to the special section on new modeling approaches and novel experimental technologies. *Eos, Trans. Am. Geophys. Union* 66, 17. <https://doi.org/10.1029/eo066i003p00017-03>

- Kursa, M.B., Rudnicki, W.R., 2010. Feature selection with the boruta package. *J. Stat. Softw.* 36, 1–13. <https://doi.org/10.18637/jss.v036.i11>
- Lasagna, M., De Luca, D.A., Franchino, E., 2016. Nitrate contamination of groundwater in the western Po Plain (Italy): the effects of groundwater and surface water interactions. *Environ. Earth Sci.* 75, 1–16. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5039-6>
- Latif, S.D., Azmi, M.S.B.N., Ahmed, A.N., Fai, C.M., El-Shafie, A., 2020. Application of Artificial Neural Network for Forecasting Nitrate Concentration as a Water Quality Parameter: A Case Study of Feitsui Reservoir, Taiwan. *Int. J. Des. Nat. Ecodynamics* 15, 647–652. <https://doi.org/10.18280/ijdne.150505>
- Ledoux, E., Gomez, E., Monget, J.M., Viavattene, C., Viennot, P., Ducharne, A., Benoit, M., Mignolet, C., Schott, C., Mary, B., 2007. Agriculture and groundwater nitrate contamination in the Seine basin. The STICS-MODCOU modelling chain. *Sci. Total Environ.* 375, 33–47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.002>
- Lee, C.M., Hamm, S.Y., Cheong, J.Y., Kim, K., Yoon, H., Kim, M.S., Kim, J., 2020. Contribution of nitrate-nitrogen concentration in groundwater to stream water in an agricultural head watershed. *Environ. Res.* 184, 109313. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109313>
- Li, J., An, X., Li, Q., Wang, C., Yu, H., Zhou, X., Geng, Y., 2022. Application of XGBoost algorithm in the optimization of pollutant concentration. *Atmos. Res.* 276, 106238. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2022.106238>
- Li, L., Qiao, J., Yu, G., Wang, L., Li, H., Liao, C., Zhu, Z., 2022. Interpretable tree-based ensemble model for predicting beach water quality. *Water Res.* 211, 118078. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118078>
- Li, Y., Huang, Y., Ji, D., Cheng, Y., Nwankwegu, A.S., Paerl, H.W., Tang, C., Yang, Z., Zhao, X., Chen, Y., Li, J., 2022. Storm and floods increase the duration and extent of phosphorus limitation on algal blooms in a tributary of the Three Gorges Reservoir, China. *J. Hydrol.* 607, 127562. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127562>
- Li, Y., Zhang, K., 2018. Pilot scale treatment of polluted surface waters using membrane-aerated biofilm reactor (MABR). *Biotechnol. Equip.* 32, 376–386. <https://doi.org/10.1080/13102818.2017.1399826>
- Li, Zhou, Xiao, J., Evaristo, J., Li, Zhi, 2019. Spatiotemporal variations in the hydrochemical characteristics and controlling factors of streamflow and groundwater in the Wei River of China. *Environ. Pollut.* 254, 113006. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113006>
- Lidón, A., Ramos, C., Ginestar, D., Contreras, W., 2013. Assessment of LEACHN and a simple compartmental model to simulate nitrogen dynamics in citrus orchards. *Agric. Water Manag.* 121, 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2013.01.008>
- Liquete, C., Udias, A., Conte, G., Grizzetti, B., Masi, F., 2016. Integrated valuation of a nature-based solution for water pollution control. Highlighting hidden benefits. *Ecosyst. Serv.* 22, 392–401. <https://doi.org/10.1016/j.ecoser.2016.09.011>
- Lisboa, M.S., Schneider, R.L., Sullivan, P.J., Walter, M.T., 2020. Drought and post-drought rain effect on stream phosphorus and other nutrient losses in the Northeastern USA. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 28, 100672. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2020.100672>
- Liu, L., Dobson, B., Mijic, A., 2023. Optimisation of urban-rural nature-based solutions for integrated catchment water management. *J. Environ. Manage.* 329, 117045. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.117045>

- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Prog. Oceanogr.* 80, 199–217. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.02.001>
- Lutz, S.R., Mallucci, S., Diamantini, E., Majone, B., Bellin, A., Merz, R., 2016. Hydroclimatic and water quality trends across three Mediterranean river basins. *Sci. Total Environ.* 571, 1392–1406. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.102>
- Ma, M., Zhao, G., He, B., Li, Q., Dong, H., Wang, S., Wang, Z., 2021. XGBoost-based method for flash flood risk assessment. *J. Hydrol.* 598, 126382. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.126382>
- Madlala, T., Kanyerere, T., Oberholster, P., Xu, Y., 2019. Application of multi-method approach to assess groundwater–surface water interactions, for catchment management. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16, 2215–2230. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1819-3>
- Madrigal, J., Solera, A., Suárez-almiñana, S., Paredes-arquiola, J., Andreu, J., Sánchez-quispe, S.T., 2018. Skill assessment of a seasonal forecast model to predict drought events for water resource systems. *J. Hydrol.* 564, 574–587. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.07.046>
- MAGRAMA, M. de A.A. y M.A., 2015. Cambio Climático: Bases Físicas GUÍA RESUMIDA GRUPO DE TRABAJO I DEL QUINTO INFORME DEL IPCC.
- Malagó, A., Bouraoui, F., Grizzetti, B., De Roo, A., 2019. Modelling nutrient fluxes into the Mediterranean Sea. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 22, 100592. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.01.004>
- Malagó, A., Bouraoui, F., Vigiak, O., Grizzetti, B., Pastori, M., 2017. Modelling water and nutrient fluxes in the Danube River Basin with SWAT. *Sci. Total Environ.* 603–604, 196–218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.242>
- Mancuso, G., Bencresciuto, G.F., Lavrić, S., Toscano, A., 2021. Diffuse water pollution from agriculture: A review of nature-based solutions for nitrogen removal and recovery. *Water (Switzerland)* 13, 1–22. <https://doi.org/10.3390/w13141893>
- MAPA, M. de A.P. y A., 2018. Balance del nitrógeno en la agricultura Española. Año 2016. 110.
- Martínková, M., Hesse, C., Krysanova, V., Vetter, T., Hanel, M., 2011. Potential impact of climate change on nitrate load from the Jizera catchment (Czech Republic). *Phys. Chem. Earth* 36, 673–683. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.08.013>
- Massarsky, A., Moon, T.W., Van Der Kraak, G.J., de Souza Machado, A.A., Gillis, P.L., Giacomini, M., Servos, M.R., Wilson, J., Jasinska, E.J., Sultana, T., Goss, G.G., Metcalfe, C.D., Matsumoto, J., Gagné, F., 2015. Assessment of biomarkers for contaminants of emerging concern on aquatic organisms downstream of a municipal wastewater discharge. *Sci. Total Environ.*
- Mayor, Á., Beltran, E., Cortina, J.L., Valderrama, C., 2023. Nitrogen flow analysis in Spain: Perspectives to increase sustainability. *Sci. Total Environ.* 858, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160117>
- McDonald, R.I., Weber, K.F., Padowski, J., Boucher, T., Shemie, D., 2016. Estimating watershed degradation over the last century and its impact on water-treatment costs for the world's large cities. *Proc Natl Acad Sci U S A.* <https://doi.org/10.1073/pnas.1605354113>

- McGrane, S.J., 2016. Impacts of urbanisation on hydrological and water quality dynamics, and urban water management: a review. *Hydrol. Sci. J.* 61, 2295–2311. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1128084>
- McLachlan, P.J., Chambers, J.E., Uhlemann, S.S., Binley, A., 2017. Geophysical characterisation of the groundwater–surface water interface. *Adv. Water Resour.* 109, 302–319. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2017.09.016>
- Mehdi, B., Ludwig, R., Lehner, B., 2015. Evaluating the impacts of climate change and crop land use change on streamflow, nitrates and phosphorus: A modeling study in Bavaria. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 4, 60–90. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2015.04.009>
- Meyer, A.M., Fuenfrocken, E., Kautenburger, R., Cairault, A., Beck, H.P., 2021. Detecting pollutant sources and pathways: High-frequency automated online monitoring in a small rural French/German transborder catchment. *J. Environ. Manage.* 290, 112619. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112619>
- Ministerio para la transición ecológica y el reto Demográfico, M., 2020. Informe de seguimiento de la directiva 91/676/CEE contaminación del agua por nitratos utilizados en la agricultura.
- Miranda, D., Caniani, D., Colucci, M.T., Ostoich, M., 2021. Assessing the fluvial system resilience of the river Bacchiglione to point sources of pollution in Northeast Italy: a novel Water Resilience Index (WRI) approach. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 36775–36792. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13157-5>
- Mishra, A., Alnahit, A., Campbell, B., 2021. Impact of land uses, drought, flood, wildfire, and cascading events on water quality and microbial communities: A review and analysis. *J. Hydrol.* 596, 125707. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125707>
- Mitsch, W.J., Day, J.W., Gilliam, J.W., Groffman, P.M., Hey, D.L., Randall, G.W., Wang, N., 2001. Reducing nitrogen loading to the gulf of Mexico from the Mississippi River Basin: Strategies to counter a persistent ecological problem. *Bioscience* 51, 373–388. [https://doi.org/10.1641/0006-3568\(2001\)051\[0373:RNLTG\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1641/0006-3568(2001)051[0373:RNLTG]2.0.CO;2)
- MMA, 2008. Instrucción de Planificación Hidrológica 75–85.
- Moriasi, D., Arnold, J., Van Liew, M., Bingner, R., Harmel, R., Veith, T., 2007. Model evaluation. *Am. Soc. Agric. Biol. Eng.* 39, 227–234. <https://doi.org/10.1234/590>
- Morris, L., Colombo, V., Hassell, K., Kellar, C., Leahy, P., Long, S.M., Myers, J.H., Pettigrove, V., 2017. Municipal wastewater effluent licensing: A global perspective and recommendations for best practice. *Sci. Total Environ.* 580, 1327–1339. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.096>
- Mosley, L.M., 2015. Drought impacts on the water quality of freshwater systems; review and integration. *Earth-Science Rev.* 140, 203–214. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.010>
- MPR, Ministerio de la presidencia, relaciones con las cortes y memoria democrática, 2022. Real Decreto 47/2022 de 18 enero, sobre protección de las aguas contra la contaminación difusa producida por los nitratos procedentes de las fuentes agrarias, Boe-a-2022-860.
- Munné, A., Prat, N., Solà, C., Bonada, N., Rieradevall, M., 2003. A simple field method for assessing the ecological quality of riparian habitat in rivers and streams : QBR index. *Aquat. Conserv. Mar. Freshw. Ecosyst* 163, 147–163. <https://doi.org/10.1002/aqc.529>
- Najah Ahmed, A., Binti Othman, F., Abdulmohsin Afan, H., Khaleel Ibrahim, R., Ming Fai, C.,

- Shabbir Hossain, M., Ehteram, M., Elshafie, A., 2019. Machine learning methods for better water quality prediction. *J. Hydrol.* 578. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.124084>
- Nan, X., Lavrnić, S., Toscano, A., 2020. Potential of constructed wetland treatment systems for agricultural wastewater reuse under the EU framework. *J. Environ. Manage.* 275. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111219>
- Nasir, N., Kansal, A., Alshaltone, O., Barneih, F., Sameer, M., Shanableh, A., Al-shamma, A., 2022. Journal of Water Process Engineering Water quality classification using machine learning algorithms. *J. Water Process Eng.* 48, 102920. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102920>
- Neal, C., Robinson, M., Reynolds, B., Neal, M., Rowland, P., Grant, S., Norris, D., Williams, B., Sleep, D., Lawlor, A., 2010. Hydrology and water quality of the headwaters of the River Severn: Stream acidity recovery and interactions with plantation forestry under an improving pollution climate. *Sci. Total Environ.* 408, 5035–5051. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.047>
- Nikolaidis, N.P., Phillips, G., Poikane, S., Várбірó, G., Bouraoui, F., Malagó, A., Lilli, M., 2022. River and lake nutrient targets that support ecological status: European scale gap analysis and strategies for the implementation of the Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 813. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151898>
- Niswonger, R.G., Panday, S., Ibaraki, M., 2005. MODFLOW-NWT , A Newton Formulation for MODFLOW-2005.
- Nourani, V., Andalib, G., Dąbrowska, D., 2017. Conjunction of wavelet transform and SOM-mutual information data pre-processing approach for AI-based Multi-Station nitrate modeling of watersheds. *J. Hydrol.* 548, 170–183. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.03.002>
- Oduor, B.O., Campo-Bescós, M.Á., Lana-Renault, N., Casali, J., 2023. Effects of climate change on streamflow and nitrate pollution in an agricultural Mediterranean watershed in Northern Spain. *Agric. Water Manag.* 285, 0–11. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2023.108378>
- Oehler, F., Elliott, A.H., 2011. Science of the Total Environment Predicting stream N and P concentrations from loads and catchment characteristics at regional scale: A concentration ratio method. *Sci. Total Environ.* 409, 5392–5402. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.025>
- Ortega-gómez, T., Pérez-martín, M.A., Estrela, T., 2018. Improvement of the drought indicators system in the Júcar River 611, 276–290. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.250>
- Ortega-Reig, M., Sanchis-Ibor, C., Palau-Salvador, G., García-Mollá, M., Avellá-Reus, L., 2017. Institutional and management implications of drip irrigation introduction in collective irrigation systems in Spain. *Agric. Water Manag.* 187, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2017.03.009>
- Panagopoulos, Y., Georgiou, E., Grammatikogiannis, A., Polizo, E., Mimikou, M., 2008. Impacts of Human Interaction on the Sediment Transport Processes in the Arachthos River Basin, Western Greece. *Eur. Water* 21, 3–15.
- Panagopoulos, Y., Makropoulos, C., Mimikou, M., 2011. Diffuse Surface Water Pollution: Driving Factors for Different Geoclimatic Regions. *Water Resour. Manag.* 25, 3635–3660. <https://doi.org/10.1007/s11269-011-9874-2>
- Pang, S., Wang, X., Melching, C.S., Guo, H., Li, W., 2022. Identification of multilevel priority management areas for diffuse pollutants based on streamflow continuity in a water-

- deficient watershed. *J. Clean. Prod.* 351, 131322. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131322>
- Pang, X., Gao, Y., Guan, M., 2023. Linking downstream river water quality to urbanization signatures in subtropical climate. *Sci. Total Environ.* 870, 161902. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.161902>
- Parajuli, P.B., Risal, A., 2021. Evaluation of climate change on streamflow, sediment, and nutrient load at watershed scale. *Climate* 9. <https://doi.org/10.3390/cli9110165>
- Pardo-Igúzquiza, E., Collados-Lara, A.J., Pulido-Velazquez, D., 2019. Potential future impact of climate change on recharge in the Sierra de las Nieves (southern Spain) high-relief karst aquifer using regional climate models and statistical corrections. *Environ. Earth Sci.* 78, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8594-4>
- Paredes-Arquiola, J., 2021. Manual técnico del modelo respuesta rápida del estado ambiental (R2EA) de masas de agua superficiales continentales.
- Paredes-Arquiola, J., Andreu-Álvarez, J., Martín-Monerris, M., Solera, A., 2010. Water Quantity and Quality Models Applied to the Júcar River Basin, Spain. *Water Resour. Manag.* 24, 2759–2779. <https://doi.org/10.1007/s11269-010-9578-z>
- Paredes, I., Otero, N., Soler, A., Green, A.J., Soto, D.X., 2020. Agricultural and urban delivered nitrate pollution input to Mediterranean temporary freshwaters. *Agric. Ecosyst. Environ.* 294, 106859. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.106859>
- Park, S.S., Lee, Y.S., 2002. A water quality modeling study of the Nakdong River, Korea. *Ecol. Modell.* 152, 65–75. [https://doi.org/10.1016/S0304-3800\(01\)00489-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3800(01)00489-6)
- Paz, J.M.D., Delgado, J.A., Ramos, C., Shaffer, M.J., Barbarick, K.K., 2009. Use of a new GIS nitrogen index assessment tool for evaluation of nitrate leaching across a Mediterranean region. *J. Hydrol.* 365, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.11.022>
- Peiró-Signes, Á., Segarra-Oña, M., Trull-Domínguez, Ó., Sánchez-Planelles, J., 2022. Exposing the ideal combination of endogenous–exogenous drivers for companies’ ecoinnovative orientation: Results from machine-learning methods. *Socioecon. Plann. Sci.* 79. <https://doi.org/10.1016/j.seps.2021.101145>
- Peña-Guerrero, M., Nauditt, A., Ribbe, L., Meza, F., 2020. Drought impacts on water quality and potential implications for agricultural production in the Maipo River Basin, Central Chile. *Hydrol. Sci. J.* 65. <https://doi.org/10.1080/02626667.2020.1711911>
- Peral García, C., Navascués Fernández-Victorio, B., Ramos Calzado, P., 2021. Serie de precipitación diaria en rejilla con fines climáticos. *Ser. precipitación diaria en rejilla con fines climáticos.* <https://doi.org/10.31978/014-17-009-5>
- Pérez-Martín, M. ángel, Vicent-Pastor, P., Miñana-Albanell, C., Estrela-Segrelles, C., 2022. Climate Change Adaptation Plan in the Júcar River Basin District, Spain 3219–3226. <https://doi.org/10.3850/IAHR-39WC2521711920221668>
- Pérez-Martín, M.Á., Benedito-Castillo, S., 2023. Fertigation to recover nitrate-polluted aquifer and improve a long time eutrophicated lake, Spain. *Sci. Total Environ.* 894, 165020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165020>
- Pérez-Martín, M.A., Estrela, T., Andreu, J., Ferrer, J., 2014. Modeling water resources and river-aquifer interaction in the Júcar River Basin, Spain. *Water Resour. Manag.* 28, 4337–4358. <https://doi.org/10.1007/s11269-014-0755-3>

- Pérez-Martín, M.A., Estrela, T., del-Amo, P., 2016. Measures required to reach the nitrate objectives in groundwater based on a long-term nitrate model for large river basins (Júcar, Spain). *Sci. Total Environ.* 566–567, 122–133. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.206>
- Pérez Martín, M.Á., Estrela Segrelles, C., 2022. Plan de Adaptación al Cambio Climático de la Demarcación del Júcar.
- Petersen, R.J., Blicher-Mathiesen, G., Rolighed, J., Andersen, H.E., Kronvang, B., 2021. Three decades of regulation of agricultural nitrogen losses: Experiences from the Danish Agricultural Monitoring Program. *Sci. Total Environ.* 787, 147619. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147619>
- Poikane, S., Kelly, M.G., Salas, F., Pitt, J., Jarvie, H.P., Claussen, U., Leujak, W., Lyche, A., Teixeira, H., Phillips, G., 2019a. Science of the Total Environment Nutrient criteria for surface waters under the European Water Framework Directive : Current state-of-the-art , challenges and future outlook. *Sci. Total Environ.* 695, 133888. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133888>
- Poikane, S., Kelly, M.G., Salas, F., Pitt, J., Jarvie, H.P., Claussen, U., Leujak, W., Lyche, A., Teixeira, H., Phillips, G., 2019b. Nutrient criteria for surface waters under the European Water Framework Directive : Current state-of-the-art , challenges and future outlook. *Sci. Total Environ.* 695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133888>
- Poikane, S., Várbiro, G., Kelly, M.G., Birk, S., Phillips, G., 2021. Estimating river nutrient concentrations consistent with good ecological condition: More stringent nutrient thresholds needed. *Ecol. Indic.* 121. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.107017>
- Pokhrel, Y., Felfelani, F., Satoh, Y., Boulange, J., Burek, P., Gädeke, A., Gerten, D., Gosling, S.N., Grillakis, M., Gudmundsson, L., Hanasaki, N., Kim, H., Koutroulis, A., Liu, J., Papadimitriou, L., Schewe, J., Müller Schmied, H., Stacke, T., Telteu, C.E., Thiery, W., Veldkamp, T., Zhao, F., Wada, Y., 2021. Global terrestrial water storage and drought severity under climate change. *Nat. Clim. Chang.* 11, 226–233. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-00972-w>
- Puczko, K., Jekatierynczuk-Rudczyk, E., 2020. Extreme Hydro-Meteorological Events Influence to Water Quality of Small Rivers in Urban Area: A Case Study in Northeast Poland. *Sci. Rep.* 10, 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67190-4>
- Qiu, J., Shen, Z., Xie, H., 2023. Drought impacts on hydrology and water quality under climate change. *Sci. Total Environ.* 858, 159854. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159854>
- Radini, S., González-Camejo, J., Andreola, C., Eusebi, A.L., Fatone, F., 2023. Risk management and digitalisation to overcome barriers for safe reuse of urban wastewater for irrigation – A review based on European practice. *J. Water Process Eng.* 53. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103690>
- Rafiei, V., Nejadhashemi, A.P., Mushtaq, S., Bailey, R.T., An-vo, D., 2022. Groundwater-surface water interactions at wetland interface : Advancement in catchment system modeling. *Environ. Model. Softw.* 152, 105407. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2022.105407>
- Räisänen, J., Räty, O., 2013. Projections of daily mean temperature variability in the future: Cross-validation tests with ENSEMBLES regional climate simulations. *Clim. Dyn.* 41, 1553–1568. <https://doi.org/10.1007/S00382-012-1515-9/FIGURES/13>
- Ramos, C., Agut, A., Lidón, A.L., 2002. Nitrate leaching in important crops of the Valencian Community region (Spain). *Environ. Pollut.* 118, 215–223. <https://doi.org/10.1016/S0269->

- Ramprasad, C., Smith, C.S., Memon, F.A., Philip, L., 2017. Removal of chemical and microbial contaminants from greywater using a novel constructed wetland: GROW. *Ecol. Eng.* 106, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2017.05.022>
- Raelison, O.D., Valenca, R., Lee, A., Karim, S., Webster, J.P., Poulin, B.A., Mohanty, S.K., 2023. Wildfire impacts on surface water quality parameters: Cause of data variability and reporting needs. *Environ. Pollut.* 317, 120713. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120713>
- Reading, L.P., Bajracharya, K., Wang, J., 2019. Simulating deep drainage and nitrate leaching on a regional scale: implications for groundwater management in an intensively irrigated area. *Irrig. Sci.* 37, 561–581. <https://doi.org/10.1007/s00271-019-00636-4>
- Rivadeneira Vera, J.F., Zambrano Mera, Y.E., Pérez-Martín, M.Á., 2020. Adapting water resources systems to climate change in tropical areas: Ecuadorian coast. *Sci. Total Environ.* 703, 135554. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135554>
- Rizzo, A., Sarti, C., Nardini, A., Conte, G., Masi, F., Pistocchi, A., 2023. Nature-based solutions for nutrient pollution control in European agricultural regions: A literature review. *Ecol. Eng.* 186, 106772. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2022.106772>
- Rodriguez-Galiano, V., Mendes, M.P., Garcia-Soldado, M.J., Chica-Olmo, M., Ribeiro, L., 2014. Predictive modeling of groundwater nitrate pollution using Random Forest and multisource variables related to intrinsic and specific vulnerability: A case study in an agricultural setting (Southern Spain). *Sci. Total Environ.* 476–477, 189–206. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.001>
- Rodriguez-galiano, V.F., Luque-espinar, J.A., Chica-olmo, M., Mendes, M.P., 2018. Feature selection approaches for predictive modelling of groundwater nitrate pollution: An evaluation of filters, embedded and wrapper methods. *Sci. Total Environ.* 624, 661–672. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.152>
- Romero-Matos, J., Cánovas, C.R., Macías, F., Pérez-López, R., León, R., Millán-Becerro, R., Nieto, J.M., 2023. Wildfire effects on the hydrogeochemistry of a river severely polluted by acid mine drainage. *Water Res.* 233. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119791>
- Romero, E., Garnier, J., Billen, G., Peters, F., Lassaletta, L., 2016. Water management practices exacerbate nitrogen retention in Mediterranean catchments. *Sci. Total Environ.* 573, 420–432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.007>
- Romero, E., Garnier, J., Lassaletta, L., Billen, G., Le Gendre, R., Riou, P., Cugier, P., 2013. Large-scale patterns of river inputs in southwestern Europe: Seasonal and interannual variations and potential eutrophication effects at the coastal zone. *Biogeochemistry* 113, 481–505. <https://doi.org/10.1007/s10533-012-9778-0>
- Romero, I., Moragues, M., González del Río, J., Hermosilla, Z., Sánchez-Arcilla, A., Sierra, J.P., Möso, C., 2007. Nutrient Behavior in the Júcar Estuary and Plume. *J. Coast. Res.* 10047, 48–55. <https://doi.org/10.2112/1551-5036-47.sp1.48>
- Rotiroti, M., Sacchi, E., Caschetto, M., Zanotti, C., Fumagalli, L., Biasibetti, M., Bonomi, T., Leoni, B., 2023. Groundwater and surface water nitrate pollution in an intensively irrigated system: Sources, dynamics and adaptation to climate change. *J. Hydrol.* 623, 129868. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129868>
- Rust, A.J., Hogue, T.S., Saxe, S., McCray, J., 2018. Post-fire water-quality response in the western

- United States. *Int. J. Wildl. Fire* 27, 203–216. <https://doi.org/10.1071/WF17115>
- Sathya, R., Arasu, M.V., Al-Dhabi, N.A., Vijayaraghavan, P., Ilavenil, S., Rejiniemon, T.S., 2023. Towards sustainable wastewater treatment by biological methods – A challenges and advantages of recent technologies. *Urban Clim.* 47, 101378. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101378>
- Seidenfaden, I.K., Sonnenborg, T.O., Børgesen, C.D., Trolle, D., Olesen, J.E., Refsgaard, J.C., 2022. Impacts of land use, climate change and hydrological model structure on nitrate fluxes: Magnitudes and uncertainties. *Sci. Total Environ.* 830. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154671>
- Serpa, D., Nunes, J.P., Keizer, J.J., Abrantes, N., 2017. Impacts of climate and land use changes on the water quality of a small Mediterranean catchment with intensive viticulture. *Environ. Pollut.* 224, 454–465. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.02.026>
- Serrano, M.A., Cobos, M., Magaña, P.J., Díez-Minguito, M., 2020. Sensitivity of Iberian estuaries to changes in sea water temperature, salinity, river flow, mean sea level, and tidal amplitudes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 236. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2020.106624>
- Shahhosseini, M., Martinez-Feria, R.A., Hu, G., Archontoulis, S. V., 2019. Maize yield and nitrate loss prediction with machine learning algorithms. *Environ. Res. Lett.* 14. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab5268>
- Shehata, N., Egirani, D., Olabi, A.G., Inayat, A., Abdelkareem, M.A., Chae, K.J., Sayed, E.T., 2023. Membrane-based water and wastewater treatment technologies: Issues, current trends, challenges, and role in achieving sustainable development goals, and circular economy. *Chemosphere* 320. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137993>
- Shi, Z., Qin, S., Zhang, C., Chiu, Y., Zhang, L., 2020. The Impacts of Water Pollution Emissions on Public Health in 30 Provinces of China. *Healthcare* 8, 119. <https://doi.org/10.3390/healthcare8020119>
- Sieling, K., Kage, H., 2006. N balance as an indicator of N leaching in an oilseed rape – winter wheat – winter barley rotation 115, 261–269. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.01.011>
- Singh, B., Craswell, E., 2021. Fertilizers and nitrate pollution of surface and ground water : an increasingly pervasive global problem. *SN Appl. Sci.* 3, 1–24. <https://doi.org/10.1007/s42452-021-04521-8>
- Singh, S., Anil, A.G., Kumar, V., Kapoor, D., Subramanian, S., Singh, J., Ramamurthy, P.C., 2022a. Nitrates in the environment: A critical review of their distribution, sensing techniques, ecological effects and remediation. *Chemosphere* 287, 131996. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131996>
- Singh, S., Anil, A.G., Kumar, V., Kapoor, D., Subramanian, S., Singh, J., Ramamurthy, P.C., 2022b. Nitrates in the environment : A critical review of their distribution , sensing techniques , ecological effects and remediation. *Chemosphere* 287, 131996. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131996>
- Singha, S., Pasupuleti, S., Singha, S.S., Singh, R., Kumar, S., 2021. Prediction of groundwater quality using efficient machine learning technique. *Chemosphere* 276, 130265. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130265>
- Sinha, E., Michalak, A.M., Balaji, V., 2017. Eutrophication will increase during the 21st century as a result of precipitation changes. *Science (80-.)*. 357, 1–5. <https://doi.org/10.1126/science.aan2409>

- Sinha, E., Michalak, A.M., Calvin, K. V., Lawrence, P.J., 2019. Societal decisions about climate mitigation will have dramatic impacts on eutrophication in the 21 st century. *Nat. Commun.* 10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08884-w>
- Slater, L., Villarini, G., Archfield, S., Faulkner, D., Lamb, R., Khouakhi, A., Yin, J., 2021. Global Changes in 20-Year, 50-Year, and 100-Year River Floods. *Geophys. Res. Lett.* 48, 1–10. <https://doi.org/10.1029/2020GL091824>
- Smith, H.G., Sheridan, G.J., Lane, P.N.J., Nyman, P., Haydon, S., 2011. Wildfire effects on water quality in forest catchments: A review with implications for water supply. *J. Hydrol.* 396, 170–192. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.10.043>
- Smol, M., Adam, C., Preisner, M., 2020. Circular economy model framework in the European water and wastewater sector. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 22, 682–697. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00960-z>
- Sokolova, M., Lapalme, G., 2009. A systematic analysis of performance measures for classification tasks. *Inf. Process. Manag.* 45, 427–437. <https://doi.org/10.1016/j.ipm.2009.03.002>
- Suárez-Almiñana, S., Paredes-Arquiola, J., Andreu, J., Solera, A., 2021. Climate change effect on water quality in the Júcar River Basin. *Ing. del Agua* 25, 75–95. <https://doi.org/10.4995/la.2021.14644>
- Sun, S., Zhang, J., Cai, C., Cai, Z., Li, X., Wang, R., 2020. Coupling of non-point source pollution and soil characteristics covered by *Phyllostachys edulis* stands in hilly water source area. *J. Environ. Manage.* 268, 110657. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.110657>
- Tallaksen, L., Van Lanen, H., Hisdal, H., 2004. *Hydrological Drought: Processes and Estimation Methods for Streamflow and ...* - Google Libros. Elsevier B.V., Amsterdam.
- Tan, X., Zhang, Q., Burford, M.A., Sheldon, F., Bunn, S.E., 2017. Benthic Diatom Based Indices for Water Quality Assessment in Two Subtropical Streams. *Front. Microbiol.* 8601file:///C:/Users/A315-21-99M2/Documents/Articulo Artif. Intell. Intell. 8. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00601>
- Tavakoly, A.A., Habets, F., Saleh, F., Yang, Z.L., Bourgeois, C., Maidment, D.R., 2019. An integrated framework to model nitrate contaminants with interactions of agriculture, groundwater, and surface water at regional scales: The STICS–EauDyssée coupled models applied over the Seine River Basin. *J. Hydrol.* 568, 943–958. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.11.061>
- Temino-Boes, R., García-Bartual, R., Romero, I., Romero-Lopez, R., 2021. Future trends of dissolved inorganic nitrogen concentrations in Northwestern Mediterranean coastal waters under climate change. *J. Environ. Manage.* 282, 111739. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111739>
- Teng, Y., Hu, B., Zheng, J., Wang, J., Zhai, Y., Zhu, C., 2018. Water quality responses to the interaction between surface water and groundwater along the Songhua River, NE China. *Hydrogeol. J.* 26, 1591–1607. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1738-x>
- TetraTech Inc., 2018. Assessment of surface water model maintenance and support status 61, Contract Number #EP-C-14–016.
- Thornhill, I., Ho, J.G., Zhang, Y., Li, H., Ho, K.C., Miguel-Chinchilla, L., Loiselle, S.A., 2017. Prioritising local action for water quality improvement using citizen science; a study across three major metropolitan areas of China. *Sci. Total Environ.* 584–585, 1268–1281.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.200>

- Tomperi, J., Koivuranta, E., Leiviskä, K., 2017. Journal of Water Process Engineering Predicting the effluent quality of an industrial wastewater treatment plant by way of optical monitoring. *J. Water Process Eng.* 16, 283–289. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.02.004>
- Tong, S.T.Y., Sun, Y., Ranatunga, T., He, J., Yang, Y.J., 2012. Predicting plausible impacts of sets of climate and land use change scenarios on water resources. *Appl. Geogr.* 32, 477–489. <https://doi.org/10.1016/J.APGEOG.2011.06.014>
- Trang, N.T.T., Shrestha, S., Shrestha, M., Datta, A., Kawasaki, A., 2017. Evaluating the impacts of climate and land-use change on the hydrology and nutrient yield in a transboundary river basin: A case study in the 3S River Basin (Sekong, Sesan, and Srepok). *Sci. Total Environ.* 576, 586–598. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.138>
- Tyralis, H., Papacharalampous, G., Langousis, A., 2019. A Brief Review of Random Forests for Water Scientists and Practitioners and Their Recent History in Water Resources. *Water (Switzerland)*.
- Tzilivakis, J., Warner, D.J., Green, A., Lewis, K.A., 2021. A broad-scale spatial analysis of the environmental benefits of fertiliser closed periods implemented under the Nitrates Directive in Europe. *J. Environ. Manage.* 299, 113674. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113674>
- Uclés, J., 2016. Evaluación de la calidad del agua en la cuenca del río Ebro mediante técnicas de modelación a gran escala y propuesta de medidas de corrección.
- Vagheei, H., Laini, A., Vezza, P., Palau-Salvador, G., Boano, F., 2023. Climate change impact on the ecological status of rivers: The case of Albaida Valley (SE Spain). *Sci. Total Environ.* 893. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164645>
- Valerio, C., Stefano, L. De, Martínez-muñoz, G., Garrido, A., 2021. Science of the Total Environment A machine learning model to assess the ecosystem response to water policy measures in the Tagus River Basin (Spain). *Sci. Total Environ.* 750, 141252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141252>
- Van Loon, A.F., 2015a. Hydrological drought explained. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 2, 359–392. <https://doi.org/10.1002/WAT2.1085>
- Van Loon, A.F., 2015b. Hydrological drought explained. *Wiley Interdiscip. Rev. Water* 2, 359–392. <https://doi.org/10.1002/WAT2.1085>
- Van Rossum, G., 1999. Python/C API Reference Manual.
- Vázquez, S., 2017. Mejoras de la componente Subterránea y la relación río-acuífero del modelo PATRICAL en el ámbito de la Confederación Hidrográfica del Júcar. <http://www.mendeley.com/research/trabajo-fin-grado-3/> 2014–2015.
- Venkataraju, A., Arumugam, D., Stepan, C., Kiran, R., Peters, T., 2023. A review of machine learning techniques for identifying weeds in corn. *Smart Agric. Technol.* 3, 100102. <https://doi.org/10.1016/j.atech.2022.100102>
- Vergara, J.R., Estévez, P.A., 2014. A review of feature selection methods based on mutual information. *Neural Comput. Appl.* 24, 175–186. <https://doi.org/10.1007/s00521-013-1368-0>
- Vigiak, O., Udías, A., Grizzetti, B., Zanni, M., Aloe, A., Weiss, F., Hristov, J., Bisselink, B., de Roo,

- A., Pistocchi, A., 2023. Recent regional changes in nutrient fluxes of European surface waters. *Sci. Total Environ.* 858. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160063>
- Vigiak, O., Udias, A., Pistocchi, A., Zanni, M., Aloe, A., Grizzetti, B., 2021. Probability maps of anthropogenic impacts affecting ecological status in European rivers. *Ecol. Indic.* 126, 107684. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.107684>
- Vystavna, Y., Paule-Mercado, M.C., Schmidt, S.I., Hejzlar, J., Porcal, P., Matiatos, I., 2023. Nutrient dynamics in temperate European catchments of different land use under changing climate. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 45, 101288. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101288>
- Wang, S., Wang, A., Yang, D., Gu, Y., Tang, L., Sun, X., 2023. Understanding the spatiotemporal variability in nonpoint source nutrient loads and its effect on water quality in the upper Xin'an river basin, Eastern China. *J. Hydrol.* 621, 129582. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2023.129582>
- Wang, X., Liu, X., Wang, L., Yang, J., Wan, X., Liang, T., 2022. A holistic assessment of spatiotemporal variation, driving factors, and risks influencing river water quality in the northeastern Qinghai-Tibet Plateau. *Sci. Total Environ.* 100061. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157942>
- Whitehead, P.G., Jin, L., Bussi, G., Voepel, H.E., Darby, S.E., Vasilopoulos, G., Manley, R., Rodda, H., Hutton, C., Hackney, C., Tri, V.P.D., Hung, N.N., 2019. Water quality modelling of the Mekong River basin: Climate change and socioeconomics drive flow and nutrient flux changes to the Mekong Delta. *Sci. Total Environ.* 673, 218–229. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.315>
- Whitehead, P.G., Wade, A.J., Butterfield, D., 2009. Potential impacts of climate change on water quality and ecology in six UK Rivers. *Hydrol. Res.* 40, 113–122. <https://doi.org/10.2166/nh.2009.078>
- Wiering, M., Liefferink, D., Boezeman, D., Kaufmann, M., Crabbé, A., Kurstjens, N., 2020. The wicked problem the water framework directive cannot solve. The governance approach in dealing with pollution of nutrients in surface water in the Netherlands, Flanders, Lower Saxony, Denmark and Ireland. *Water (Switzerland)* 12. <https://doi.org/10.3390/W12051240>
- Wilks, D., 2007. *Statistical methods in the atmospheric sciences, Meteorological Applications.* <https://doi.org/10.1002/met.16>
- Worqlul, A.W., Ayana, E.K., Yen, H., Jeong, J., MacAlister, C., Taylor, R., Gerik, T.J., Steenhuis, T.S., 2018. Evaluating hydrologic responses to soil characteristics using SWAT model in a paired-watersheds in the Upper Blue Nile Basin. *Catena* 163, 332–341. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.12.040>
- Wu, R., Painumkal, J.T., Volk, J.M., Liu, S., 2017. Parameter Estimation of Nonlinear Nitrate Prediction Model Using Genetic Algorithm 1893–1899.
- Wuijts, S., Claessens, J., Farrow, L., Doody, D.G., Klages, S., Christophoridis, C., Cvejić, R., Glavan, M., Nesheim, I., Platjouw, F., Wright, I., Rowbottom, J., Graversgaard, M., van den Brink, C., Leitão, I., Ferreira, A., Boekhold, S., 2021. Protection of drinking water resources from agricultural pressures: Effectiveness of EU regulations in the context of local realities. *J. Environ. Manage.* 287. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112270>
- Xiao, J., Jin, Z., Wang, J., 2014. Assessment of the hydrogeochemistry and groundwater quality

- of the tarim river basin in an extreme arid region, NW China. *Environ. Manage.* 53, 135–146. <https://doi.org/10.1007/s00267-013-0198-2>
- Yan, T., Zhang, P., Feng, Q., Khoshnevisan, B., Sun, Q., Shi, H., 2023. Long-term variations in external phosphorus inputs and riverine phosphorus export in a typical arid and semiarid irrigation watershed. *J. Environ. Manage.* 342, 118065. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118065>
- Yin, S., Gao, G., Li, Y., Xu, Y.J., Turner, R.E., Ran, L., Wang, X., Fu, B., 2023. Long-term trends of streamflow, sediment load and nutrient fluxes from the Mississippi River Basin: Impacts of climate change and human activities. *J. Hydrol.* 616. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128822>
- Yuan, L., Sinshaw, T., Forshay, K.J., 2020. Review of Watershed-Scale Water Quality and Nonpoint Source Pollution Models. *Geosci.* 1–33.
- Yuan, W., Liu, Q., Song, S., Lu, Y., Yang, S., Fang, Z., Shi, Z., 2023. A climate-water quality assessment framework for quantifying the contributions of climate change and human activities to water quality variations. *J. Environ. Manage.* 333. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117441>
- Zamani Joharestani, M., Cao, C., Ni, X., Bashir, B., Talebiesfandarani, S., 2019. PM2.5 Prediction Based on Random Forest, XGBoost, and Deep Learning Using Multisource Remote Sensing Data Mehdi 6425–6432.
- Zhang, S., Hou, X., Wu, C., Zhang, C., 2020. Impacts of climate and planting structure changes on watershed runoff and nitrogen and phosphorus loss. *Sci. Total Environ.* 706, 134489. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134489>
- Zhong, L., Hu, L., Zhou, H., 2019. Deep learning based multi-temporal crop classification. *Remote Sens. Environ.* 221, 430–443. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2018.11.032>
- Zhou, X., Jomaa, S., Yang, X., Merz, R., Wang, Y., Rode, M., 2022. Exploring the relations between sequential droughts and stream nitrogen dynamics in central Germany through catchment-scale mechanistic modelling. *J. Hydrol.* 614, 128615. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128615>
- Zhu, M., Wang, J., Yang, X., Zhang, Y., Zhang, L., Ren, H., Wu, B., Ye, L., 2022a. A review of the application of machine learning in water quality evaluation. *Eco-Environment Heal.* 1, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.06.001>
- Zhu, M., Wang, J., Yang, X., Zhang, Y., Zhang, L., Ren, H., Wu, B., Ye, L., 2022b. A review of the application of machine learning in water quality evaluation. *Eco-Environment Heal.* 1, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2022.06.001>
- Zou, X.-Y., Peng, X.-Y., Zhao, X.-X., Chang, C.-P., 2022. The impact of extreme weather events on water quality: international evidence. *Nat. Hazards* 115. <https://doi.org/10.1007/s11069-022-05548-9>
- Zufiaurre, R., Martín-Ramos, P., Cuchí, J.A., 2019. Nitrates in groundwater of small shallow aquifers in the western side of Hoya de Huesca (NE Spain). *Agronomy* 10. <https://doi.org/10.3390/agronomy10010022>