

Procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes en cuerpos de agua

Anne M. Hansen* y Henri Márquez-Pacheco

*Instituto Mexicano de Tecnología del Agua,
Paseo Cuauhnáhuac 8532, 62550 Jiutepec, Morelos, México.
* ahansen@tlaloc.imta.mx*

RESUMEN

Con base en resultados experimentales de lixiviación de nutrientes y variaciones en potencial redox en cuerpos de agua, aquí se propone un procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes. Se aplicó este procedimiento en un cuerpo de agua con área de 1800 ha, profundidad máxima de 38 m y profundidad promedio que varía entre 11 y 22 m, dependiendo de las variaciones en volumen de almacenamiento. Muestras de sedimentos combinados de zonas profundas, intermedias y someras del cuerpo de agua fueron suspendidas en agua con agitación magnética y suministro de aire o de N₂ (g) para control de potencial redox. Las suspensiones fueron monitoreadas, midiendo las concentraciones disueltas de minerales y nutrientes. Se cuantificó el bióxido de carbono generado por la mineralización de materia orgánica en sedimentos mediante cuantificación de los cambios en conductividad eléctrica debido a la precipitación de carbonatos en solución alcalina. Se calculó la lixiviación de nutrientes y minerales por masa de sedimento, considerando que ésta ocurre en un espesor de sedimentos de 0.15 m con densidad de 170 kg/m³. Las cargas de nutrientes por unidad de área fueron graficadas en función del potencial redox y se obtuvieron las ecuaciones de las líneas de tendencia. Con base en datos reportados en la literatura, se calcularon áreas del cuerpo de agua que presentan los mismos intervalos de potencial redox. Aplicando las ecuaciones de las líneas de tendencia, se estimaron las cargas internas de fósforo y nitrógeno en el cuerpo de agua. Se observó que los sedimentos de áreas intermedias y profundas liberan más nitrógeno y fósforo que los de áreas someras. Mientras que tanto el nitrógeno lixiviado como el CO₂ producido por la mineralización de materia orgánica aumentan conforme incrementa el potencial redox; la concentración de fósforo incrementa al disminuir el potencial redox, debido a la disolución de minerales de hierro bajo condiciones reducidas (Eh negativo) y la consecuente lixiviación de fósforo. La cantidad de fósforo lixiviado representa aproximadamente 1% del fósforo total en sedimentos. La estimación de la carga interna de fósforo sugiere que ésta ocurre principalmente durante el periodo de junio a octubre, coincidiendo con la época de estratificación del agua, mientras que la mayor carga interna de nitrógeno se presenta de diciembre a abril. Las cargas acumuladas de nitrógeno y fósforo fueron de 1153.5 t/año y de 3.7 t/año, respectivamente. Estos resultados de carga interna fueron comparados con el balance anual de nutrientes para el cuerpo de agua, que arrojó una carga interna de fósforo de 13.7 t/año, que es 370% de la carga interna estimada, mientras que el balance de nitrógeno resulta en 914 t/año o 79% de la carga interna estimada con el procedimiento aquí propuesto. Por lo tanto, la aplicación del procedimiento con los datos disponibles para el cuerpo de agua resultó en la sobreestimación de carga interna de nitrógeno y la subestimación de carga interna de fósforo. Se formularon recomendaciones para perfeccionar el procedimiento propuesto.

Palabras clave: Fósforo, nitrógeno, potencial redox, fuentes contaminantes, sedimentos.

ABSTRACT

On the basis of nutrient lixiviation experiments and variations in redox potential in water bodies, a procedure is proposed to evaluate internal nutrient loads. This procedure was evaluated for a water body of 1800 ha with a maximum depth of 38 m and an average depth between 11 and 22 m, depending on the variations in storage volume. Combined sediment samples from deep, intermediate and shallow areas of the water body were suspended in water with magnetic agitation and supplies of air or N₂ (g) for control of redox potential. The suspensions were monitored, measuring dissolved minerals and nutrients. Carbon dioxide produced by mineralization of organic matter in the sediments was quantified by determining variations in electrical conductivities due to the precipitation of carbonate in alkaline solutions. The lixiviation of nutrients per unit mass of sediments was calculated, considering that this occurs in the upper 0.15 m of sediments with a density of 170 kg/m³. The nutrient loads per unit area were plotted as a function of redox potential and tendency lines were adjusted. Based on redox potentials for the water body as published in the scientific literature, areas of the water body were calculated that represent specific redox potential intervals. Applying the tendency lines, the internal phosphorous and nitrogen loads were determined, detecting more lixiviation of nitrogen and phosphorus from sediment samples originating from deep and intermediate areas than from the shallower areas of the water body. While nitrogen release and CO₂ production increased with increasing redox potential, lixiviation of phosphorous and iron increased with decreasing redox potential as a result of reductive dissolution of iron-containing minerals and associated phosphorus. Lixiviated phosphorous represented approximately 1% of total phosphorous in the sediments. The results suggest that internal phosphorus load mainly occur from June to October, during stratification of the water body, while the internal load of nitrogen occurs from December to April. Accumulated internal loads of nitrogen and phosphorus were 1,153.5 and 3.7 t/yr, respectively. These results were compared with the nutrient balance for the water body of 13.7 t P/yr which is 370% the estimated internal phosphorus load and 914 t N/yr or 79% of the estimated internal nitrogen load, resulting in an overestimation of the nitrogen load and an underestimation of the phosphorus load by considering changes in redox potential published in the literature. Recommendations were formulated to optimize the proposed procedure.

Keywords: Phosphorus, nitrogen, redox potential, pollution sources, sediments.

INTRODUCCIÓN

Por eutrofización se entiende el enriquecimiento de nutrientes para el crecimiento de algas y bacterias, sobre todo de nitrógeno (N) y fósforo (P). De acuerdo a Redfield (1958), la relación molecular de C:N:P en el fitoplancton es de 106:16:1, siendo fósforo el nutriente limitante para el crecimiento de algas cuando la relación N:P es mayor a 16, por lo que este nutriente debe controlarse para reducir la eutrofización. Los cuerpos de agua reciben cargas de estos nutrientes provenientes de fuentes externas e internas. Las cargas externas incluyen fuentes puntuales de aguas residuales y fuentes difusas de escurrimientos urbanos, agrícolas, pecuarios y de otros usos de suelo. A diferencia del fósforo, el nitrógeno presenta entradas y salidas hacia la atmósfera. Estos procesos involucran la transferencia de nitrógeno molecular de la atmósfera a través de fijación por microorganismos y su regreso a la atmósfera por desnitrificación (Welch, 1980). Las cargas internas ocurren cuando los nutrientes contenidos en las fases mineralógicas o en la materia orgánica de los sedimentos, son liberados y se vuelven disponibles para el crecimiento de algas y bacterias.

En el planteamiento de estrategias de control de nutrientes en cuerpos de agua es importante conocer la magnitud relativa de las cargas externas e internas. Estas cargas y los efectos en cuerpos de agua son específicos por regiones,

y varían de acuerdo con las condiciones físicas, químicas y biológicas del mismo cuerpo de agua. Generalmente se considera la carga externa como la principal causa de la eutrofización de cuerpos de agua, enfocándose las estrategias de control de nutrientes a la limitación de éstas. Sin embargo, se ha observado que continúan los florecimientos de algas y las condiciones de anoxia aún después de la reducción de carga externa, siendo la carga interna el principal mecanismo que aporta fósforo a las algas con bajas concentraciones de ortofosfato en el agua y altas concentraciones en sedimentos (Rasmussen y Ceballos, 2009).

Asimismo, concentraciones de minerales de hierro y manganeso así como de nutrientes en agua en contacto con sedimentos, dependen de los cambios en potencial redox (Eh) (Miao *et al.*, 2006). Los Eh en sedimentos de cuerpos de agua varían entre aproximadamente -300 y +500 mV e influyen en la solubilidad de los minerales, en la velocidad de mineralización de la materia orgánica y, por tanto, en la carga interna de nutrientes (Patrick y DeLaune, 1977). Debido a las continuas aportaciones de nutrientes por cargas externas y por el transporte hidrodinámico en los cuerpos de agua, resulta difícil diferenciar las cargas internas de las externas. En este trabajo se propone un procedimiento para evaluar cargas internas de nutrientes mediante resultados experimentales de lixivación y variaciones en potencial redox en cuerpos de agua.

METODOLOGÍA

Muestreo y análisis de agua y sedimentos

Para este trabajo se escogió un cuerpo de agua con área de 1800 ha, profundidad máxima de 38 m y profundidad promedio, que varía entre 11 y 22 m, dependiendo de las variaciones en el volumen de almacenamiento. Se realizó una campaña de muestreo de agua y sedimentos en el mes de julio de 2009, coincidiendo con niveles históricamente bajos en el cuerpo de agua. Para detectar variaciones en las concentraciones de nutrientes en los sedimentos, se seleccionó un muestreo sistemático o de malla (EPA, 2001) con una separación de 1 km, resultando en 23 sitios de muestreo en el cuerpo de agua. En cada sitio se realizaron muestreos a 0.5 m de profundidad de agua y a 0.3 m del fondo. Asimismo, en los sitios con profundidad de agua mayor a 17 m, se realizó un muestreo a 14 m de profundidad de agua. En los sitios con profundidad de agua menor a 1 m, el muestreo se realizó en un solo nivel (0.5 m de profundidad). En cada sitio y nivel, se colectaron muestras de agua con botella van Dorn horizontal para análisis de fósforo total (P_T), nitrógeno total (N_T), hierro (Fe) y manganeso (Mn) con un espectrofotómetro Merck (Pharo 300). Con un equipo multiparamétrico Hydrolab (Hach DS5) se realizaron las mediciones de profundidad de muestreo, pH, temperatura (T), conductividad eléctrica (CE), oxígeno disuelto (OD), sólidos disueltos totales (SDT), nitrógeno en sus formas amoniacal ($N-NH_4$) y de nitratos ($N-NO_3$), cloruros (Cl^-) y potencial redox (Eh).

En cada sitio de muestreo se obtuvieron muestras de sedimentos con una draga Ekman, mismas que se depositaron en bolsas de plástico y se conservaron bajo refrigeración y en la oscuridad. En el laboratorio se determinó nitrógeno total (N_T) en sedimentos de acuerdo al método 351.2 (EPA, 1993) y fósforo total (P_T) con el método MSA 73-3 (Sparks, 1996). Para la determinación de aluminio (Al), Fe y Mn, las muestras de sedimentos fueron digeridas en un equipo de microondas de acuerdo con el método 3051 (EPA, 1996a) y analizadas por Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma acoplado Inductivamente (ICP-AES) mediante el método 6010B (EPA, 1996b). La humedad de las muestras de sedimento se determinó por secado a 105 ± 5 °C hasta peso constante y el contenido de materia orgánica (MO) por diferencia en peso por calcinación a 440 °C durante 2 h de acuerdo con el método D2974-00 (ASTM, 2000). El pH de los sedimentos se determinó aplicando la metodología descrita en la NOM-021-SEMARNAT-2000 (DOF, 2002) y la granulometría, por el método D422-63 (ASTM, 1998). Las partículas de tamaño mayor a 0.074 mm (retenidas sobre la malla No. 200 de apertura 0.073 mm) se cuantificaron por tamizado, mientras que la distribución de partículas de menor tamaño se determinó por sedimentación, utilizando un hidrómetro (ASTM 151H).

Se controló la calidad analítica en la caracterización de agua y sedimentos mediante la calibración de los equipos

con estándares certificados y la medición de al menos 10% de las muestras por duplicado. El criterio de aceptación de los duplicados fue que las concentraciones coincidieran con ± 1 en el último decimal significativo. Cuando las diferencias fueron mayores a este criterio, se repitió el lote de muestras, aceptando sólo aquellos resultados donde se cumplió el criterio de aceptación.

Para caracterizar las diferentes formas de P, en el Instituto de Limnología Dr. Nowak, Alemania, se realizó una extracción secuencial en muestras de sedimento del cuerpo de agua de acuerdo con el método desarrollado por Psenner *et al.* (1984).

Correlación de parámetros medidos en agua y sedimentos

Para conocer las correlaciones entre parámetros medidos en agua y sedimentos, se realizaron análisis estadísticos donde primero se evaluó la distribución de los diferentes parámetros, aplicando el programa XLSTAT v. 2009.4.06. Como las poblaciones de los parámetros presentan distribuciones normales, se utilizó la correlación de Pearson (Berthouex y Brown, 2002), que mide el grado de covariación entre distintas variables relacionadas (Ecuación 1), identificando las correlaciones con nivel de significancia inferior a 0.05. Este coeficiente oscila entre -1 y +1, indicando asociaciones entre variables. Valores negativos indican correlaciones inversas entre parámetros, mientras que valores positivos indican correlaciones directas y valores de cero indican que no existe correlación.

$$r = \frac{N \sum xy - \sum x \sum y}{\sqrt{[N \sum x^2 - (\sum x)^2][N \sum y^2 - (\sum y)^2]}} \quad (1)$$

Donde:

r = coeficiente de correlación de Pearson.

$\sum xy$ = sumatoria de los productos de ambas variables.

$\sum x$ = sumatoria de los valores de la variable independiente.

$\sum y$ = sumatoria de los valores de la variable dependiente.

$\sum x^2$ = sumatoria de los valores al cuadrado de la variable independiente.

$\sum y^2$ = sumatoria de los valores al cuadrado de la variable dependiente.

N = tamaño de la muestra de pares de datos

Experimentos de lixiviación de nutrientes

Aplicando Surfer v. 8, se calcularon las áreas correspondientes a zonas someras, intermedias y profundas, que representan intervalos específicos de Eh y de concentración de fósforo (Figuras 1 y 2). Se combinaron muestras de sedimentos para cada zona de profundidad de agua. La lixi-

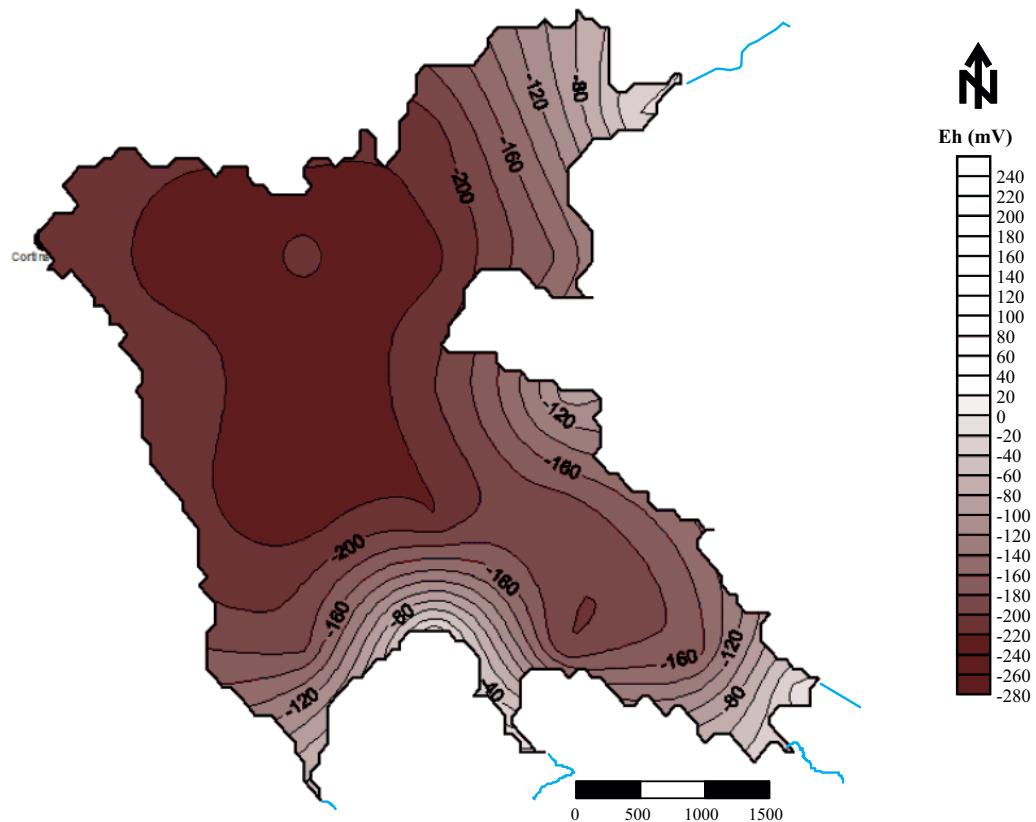


Figura 1. Potencial redox en sedimentos.

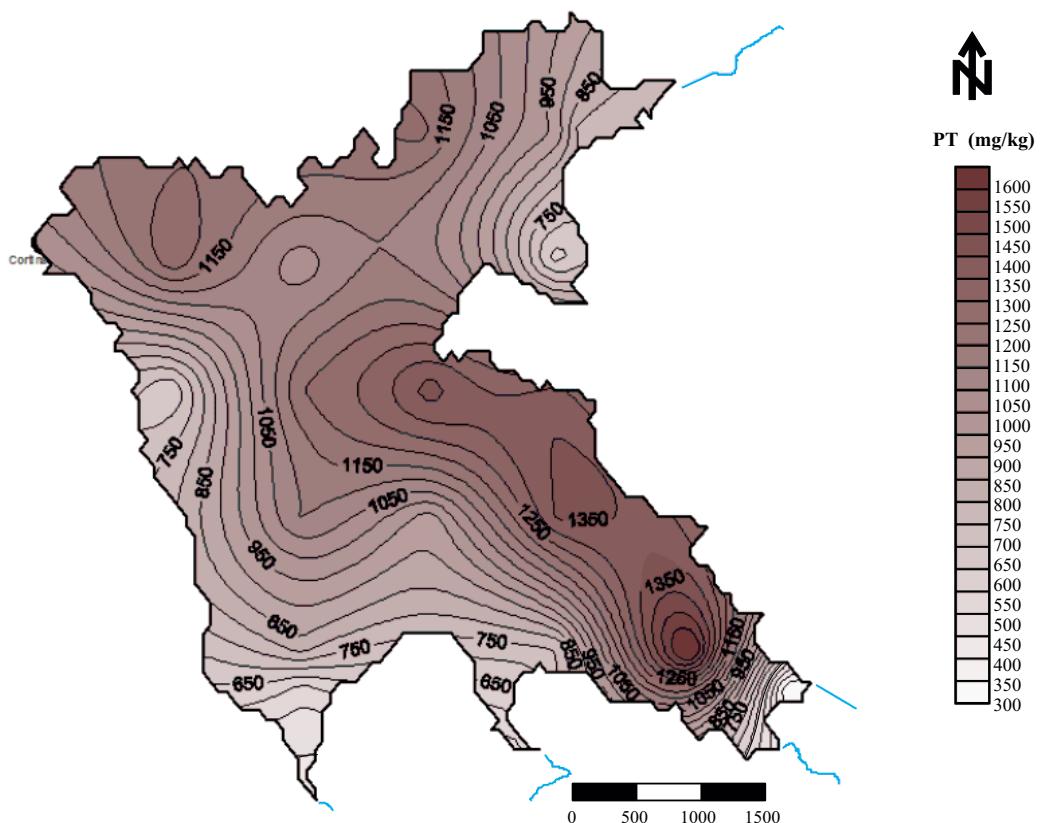


Figura 2. Concentración de fósforo total en sedimentos.

viación de minerales y nutrientes en sedimentos en función de *Eh* se determinó siguiendo la metodología descrita por Miao *et al.* (2006). Las muestras de sedimentos combinados fueron suspendidas en la relación agua a sedimento 8:1 w/w en reactores (Figura 3). Aplicando $N_2(g)$ y aire, se varió *Eh* entre -200 y +400 mV en intervalos de 50 mV, iniciando en el *Eh* más reducido (-200 mV). Las impurezas de CO_2 en los gases fueron eliminadas en soluciones de $Ba(OH)_2$. Después de cada incremento de *Eh*, los reactores se equilibraron durante dos días antes de su muestreo. En cada incremento de *Eh* se midieron pH (potenciómetro marca WTW modelo 340i y electrodo Sentix 41-3) y *Eh* (potenciómetro Orion modelo EA 940 y electrodo Redox combinado marca Corning). La mineralización de MO en sedimentos se determinó con los cambios en CE debido a la precipitación de carbonatos en las soluciones de $Ba(OH)_2$

(trampas 11 de la Figura 3), al reaccionar con CO_2 generado por la mineralización de MO (Ecuación 2) en los reactores (Figura 3).



Debido a que los cambios en la concentración de $Ba(OH)_2$ son estequiométricamente proporcionales al flujo de CO_2 , se determinó el CO_2 generado mediante la aplicación de la siguiente ecuación (van Afferden *et al.*, 2006):

$$\Delta n_{CO_2} = \left[\frac{S_{T_1} - k[T_1]}{a[T_1]} - \frac{S_{T_2} - k[T_2]}{a[T_2]} \right] \times V \quad (3)$$

Donde:

Δn_{CO_2} = número de moles en CO_2 absorbido en la solución de $Ba(OH)_2$, mmol,

S_{T_1} = CE medida en tiempo 1 a temperatura 1, mS/cm,

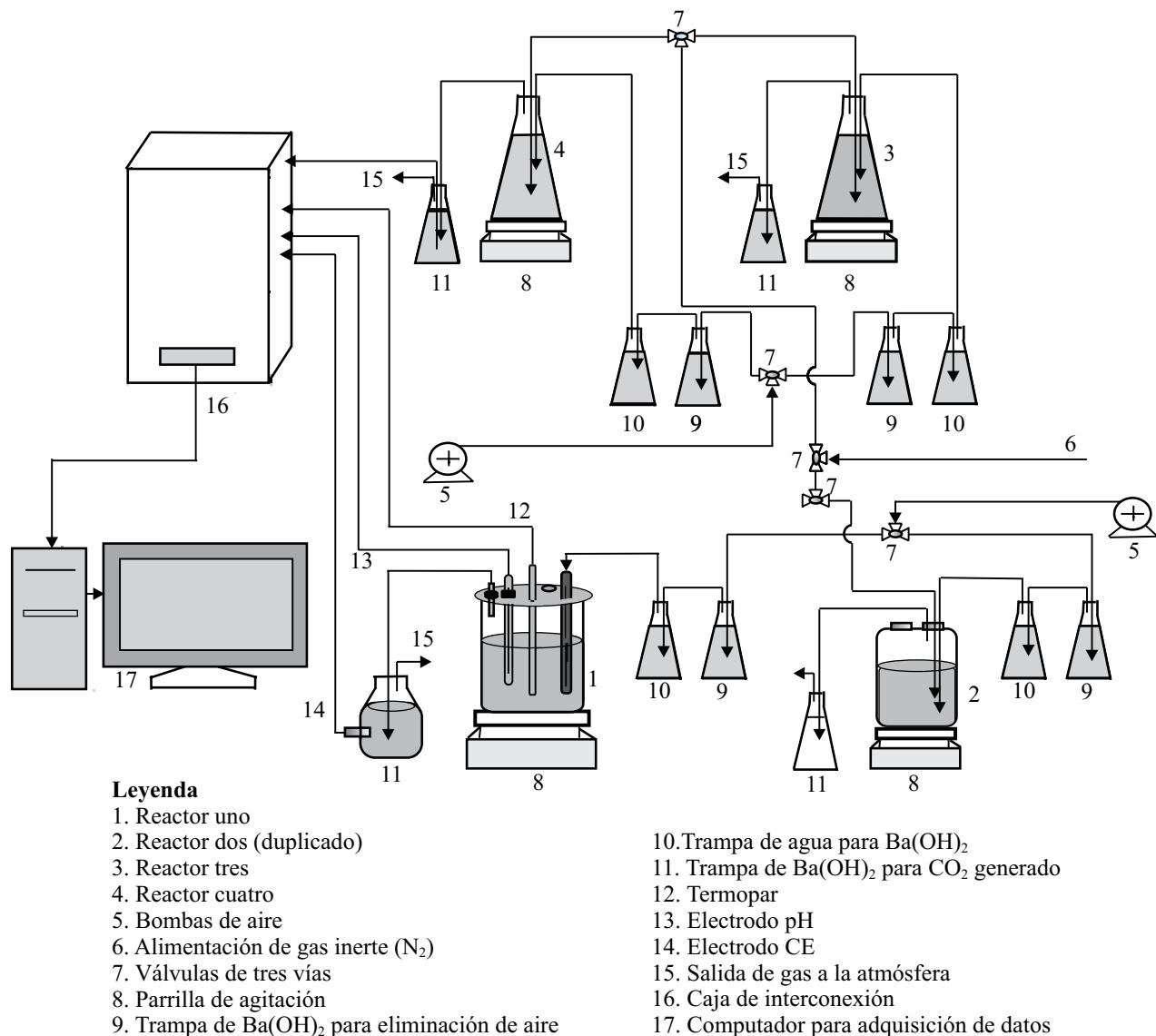


Figura 3. Diagrama de flujo del experimento de lixiviación de nutrientes.

S_{T_2} = CE medida en tiempo 2 a temperatura 2, mS/cm,
 $k [T_1]$ = factor de corrección para la CE del agua en tiempo 1 y temperatura 1, mS/cm,
 $k [T_2]$ = factor de corrección para la CE del agua en tiempo 2 y temperatura 2, mS/cm,
 $a [T_1]$ = Factor de ajuste para la temperatura 1, mS/cm mM,
 $a [T_2]$ = Factor de ajuste para la temperatura 2, mS/cm mM
 V = Volumen de la solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, L.

Para cada intervalo de Eh se tomaron alícuotas de 40 ml de suspensión agua:sedimento, que fueron centrifugadas durante 20 min a 12,000 rpm (Beckman, Model J2-21 Centrifuge), para determinación de las concentraciones disueltas de P_T con el método Spectroquant 14543, N_T con el método Spectroquant 14537 y Hierro con el método Spectroquant 14549 (Merck, 2010). La eficiencia de separación por centrifugación de agua y sedimento fue comprobado experimentalmente por comparación con muestras filtradas con filtro Millipore con diámetro de poro de 0.45μ .

Utilizando la Ecuación 4 se calculó la lixiviación de nutrientes y minerales por masa de sedimento para cada punto experimental:

$$C_1 = \left(\frac{C_0}{125} \right) \times 1000 \quad (4)$$

Donde:

C_1 = lixiviación de nutriente o mineral por masa de sedimento, mg/kg,
 C_0 = concentración de nutriente o mineral en el sobrenadante, mg/L,
125 = relación agua:sedimento, g/L,
1000 = factor de conversión 1000, g/kg.

Estimación de la carga interna de nutrientes

Para estimar la carga interna de nutrientes en el cuerpo de agua se consideró que la lixiviación de nutrientes ocurre en un espesor de sedimentos de 0.15 m (Cooke *et al.*, 2005) y que la densidad en este estrato es de 170 kg/m³ (Carnero-

Bravo, 2008). Aplicando la Ecuación 5, se estimaron las cargas de nutrientes por unidad de área, que fueron graficadas en función de Eh y ajustadas a una línea de tendencia.

$$M_1 = C_1 \cdot \rho \cdot L \quad (5)$$

Donde:

M_1 = carga de nutriente o mineral por área, mg/m²,
 C_1 = lixiviación de nutriente por masa de sedimento, mg/kg (obtenida con Ecuación 4),
 ρ = densidad de sedimento, kg/m³,
 L = espesor de sedimento, m.

Aplicando Surfer v. 8 se determinaron áreas del embalse (A) con diferentes Eh . Para cada intervalo de Eh se determinó la carga interna (ecuaciones 6 y 7).

$$C_{P_T} = (-2 \times 10^{-6} Eh^3 + 0.0017 Eh^2 - 0.3533 Eh + 36.624) A \quad (6)$$

$$C_{N_T} = (8 \times 10^{-6} Eh^3 - 0.014 Eh^2 + 11785 Eh + 4090.8) A \quad (7)$$

Donde:

C_{P_T} = carga interna de fósforo, mg,
 C_{N_T} = carga interna de nitrógeno, mg,
 Eh = potencial redox, mV,
 A = área con diferentes intervalos de Eh , m².

Se estimó la carga interna de P_T y N_T en el cuerpo de agua aplicando estas ecuaciones y valores mensuales de Eh para el periodo 2002–2006, reportados por Ramírez-Zierold *et al.* (2010).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con el método de extracción secuencial de Psenner *et al.* (1984), entre 37 a 59% de P en los sedimentos se encuentra como P unido a óxidos de Al/Fe, soluble en base, seguido por P ligado a MO (entre 19 y 25%). La fracción ligada a Fe/Mn varía de 3 a 14% y sólo entre 1 y 3.9% de P puede ser lixiviado por reducción de P orgánico (Tabla 1, Figura 4).

Tabla 1. Fracción extraíble de fósforo en sedimentos (Psenner).

| Núcleo/sección(profundidad) | | Unidades | 7/1 | 7/3 | 13/1 | 13/2 | 13/3 | 21/1 | 21/2 | 21/2 |
|--|----------------|-------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|---------|
| Parámetro general | | | (0–3cm) | (7–9cm) | (0–3cm) | (4–6cm) | (7–9cm) | (0–3cm) | (4–6cm) | (7–9cm) |
| Base seca | % | 17.0 | 25.0 | 17.0 | 25.0 | 29.0 | 30.0 | 45.0 | 35.0 | |
| Contenido de humedad | % | 83.0 | 75.0 | 83.0 | 75.0 | 71.0 | 70.0 | 55.0 | 65.0 | |
| Extracción secuencial de fósforo | | | | | | | | | | |
| P inmediatamente disponible | mg P/kg | 3.33 | 1.64 | 1.42 | 0.70 | 1.03 | 1.51 | 1.04 | 0.68 | |
| P ligado a Fe/Mn | mg P/kg | 155.0 | 90.0 | 79.4 | 47.6 | 89.8 | 43.9 | 31.5 | 30.4 | |
| P orgánico soluble por reducción | mg P/kg | 42.1 | 25.6 | 23.0 | 14.7 | 17.1 | 10.9 | 7.2 | 7.7 | |
| P unido a óxidos de Al/Fe, soluble en base | mg P/kg | 483 | 312 | 316 | 231 | 627 | 606 | 576 | 443 | |
| P unido a MO | mg P/kg | 225 | 161 | 183 | 107 | 225 | 262 | 260 | 194 | |
| P ligado a apatita/carbonato | mg P/kg | 98.1 | 42.4 | 40.3 | 49.6 | 81.3 | 36.7 | 43.1 | 26.1 | |
| P orgánico lábil al ácido | mg P/kg | 26.8 | 11.5 | 4.6 | 14.4 | 13.9 | 7.0 | 8.1 | 6.1 | |
| P orgánico refractario | mg P/kg | 48.5 | 37.9 | 22.9 | 98 | 50.0 | 61.1 | 112 | 145 | |
| P Total | mg P/kg | 1082 | 682 | 671 | 564 | 1105 | 1030 | 1038 | 853 | |

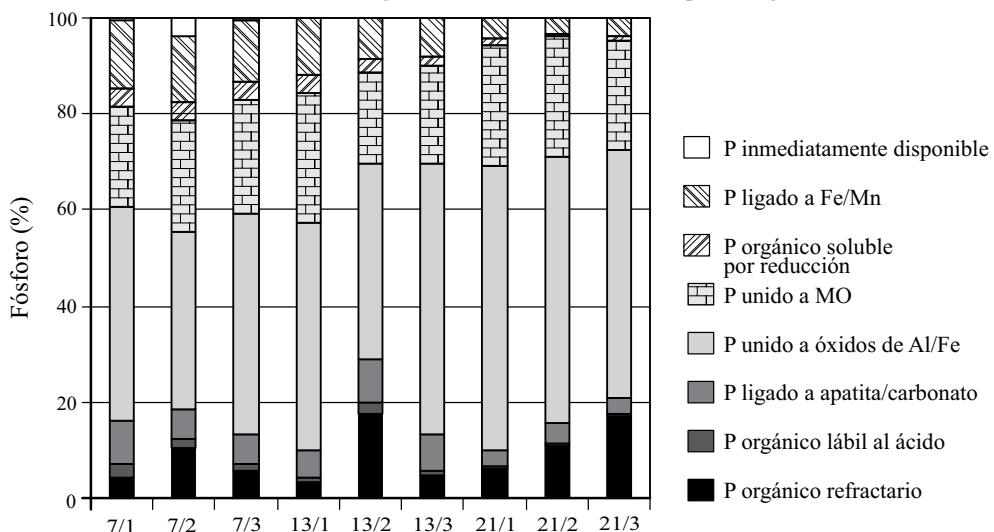


Figura 4. Formas de fósforo en sedimentos por extracción secuencial (Cortesía del Instituto de Limnología Dr. Nowak, Alemania).

Las poblaciones de los parámetros medidos en agua y sedimentos presentan distribuciones normales. Se analizaron las correlaciones de Pearson (Tabla 2), donde los valores con nivel de significancia <0.05 se presentan con negritas. Los coeficientes de correlación de Pearson para los casos discutidos a continuación, se marcan con celdas negras y letras blancas. Entre las correlaciones de Pearson, se observó correlación positiva entre Fe, N-NH₄ y P_T y negativa entre Fe y Eh (Tabla 2). Asimismo, se observó correlación positiva entre Mn y N-NH₄ y negativa entre Mn y Eh. Estos resultados señalan que las concentraciones de Fe y Mn aumentan debido a la disolución reductiva de estos minerales, que ocurre bajo condiciones reducidas en el cuerpo de agua, y que el fósforo adsorbido sea lixiviado. No se encontraron correlaciones significativas entre Al, Mn y P_T en sedimentos, sugiriendo que estos minerales no son adsorbentes de P. El contenido de N_T en sedimentos presentó una correlación negativa con N-NH₄ disuelto en agua, sugiriendo que la disminución de N_T en sedimentos como resultado de la mineralización de MO causa incremento en las concentraciones de N-NH₄ en el agua por la

transformación del nitrógeno orgánico a N-NH₄. Los experimentos de lixiviación de nutrientes se plantearon con base en los resultados anteriores, al considerar que Eh controla la lixiviación de nutrientes. Por tanto, en estos experimentos se varió Eh y se monitorearon las concentraciones de P_T, N_T, Fe y de CO₂ como indicador de la mineralización de MO. Los resultados, que se presentan en las Figuras 5 a 8, revelan que los sedimentos de áreas intermedias y profundas, liberan más N_T y P_T que los de áreas someras. Es mayor la producción de CO₂ por mineralización de MO en sedimentos de áreas someras (Figura 8), coincidiendo con las de mayor contenido de MO (Tabla 3). El nitrógeno lixiviado y el CO₂ producido aumentan conforme se incrementa Eh (Figuras 5 y 8), debido a la mayor mineralización de MO y consecuente transformación a CO₂ y disolución de N. Asimismo, la disminución en Eh causa mayores concentraciones de P_T y Fe (Figuras 6 y 7) debido a la disolución del mineral bajo condiciones reducidas y la consecuente lixiviación de P. Fósforo lixiviado representa menos del 1% del P_T en sedimentos, es decir, en el rango inferior de fósforo disponible por reducción en sedimentos (1-3.8 %), determinado por

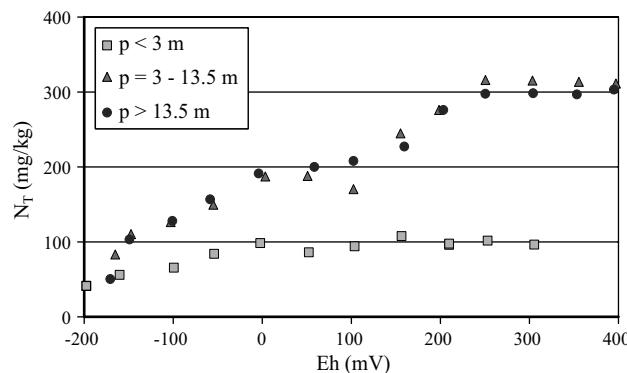


Figura 5. Lixiviación de nitrógeno en función de Eh para diferentes zonas de profundidad de agua.

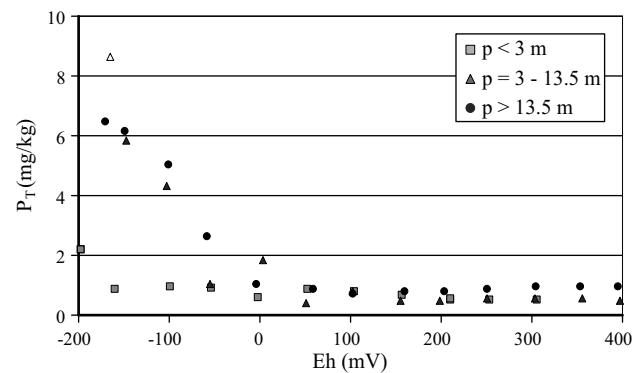


Figura 6. Lixiviación de fósforo en función de Eh para diferentes zonas de profundidad de agua.

Tabla 2. Matriz de correlación (Pearson) para parámetros en agua y sedimentos.

| Variables | Profundidad (m) | T (°C) | pH | CE (µS/cm) | OD (mg/L) | N-NH ₄ (mg/L) | N-NO ₃ (mg/L) | N _T (mg/L) | Eh (mV) | SDT (g/L) | P _T (mg/L) | Fe (mg/L) | Mn (mg/L) | N _T (mg/kg) | P _T (mg/kg) | Arena (%) | Limo (%) | Arrolla (%) | |
|--------------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|-------------|--------------|-----------------------|-------------|--------------|------------------------|------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Profundidad (m) | 1.00 | -0.66 | -0.33 | 0.84 | -0.74 | 0.85 | 0.27 | 0.25 | -0.08 | -0.79 | 0.85 | 0.28 | 0.67 | 0.71 | 0.02 | 0.42 | -0.52 | -0.48 | 0.52 |
| T (°C) | -0.66 | 1.00 | 0.48 | -0.83 | 0.68 | -0.69 | -0.51 | -0.24 | 0.05 | 0.73 | -0.83 | -0.20 | -0.74 | -0.87 | 0.46 | -0.09 | 0.56 | 0.21 | -0.26 |
| pH | -0.33 | 0.48 | 1.00 | -0.61 | 0.72 | -0.32 | -0.74 | -0.39 | 0.07 | 0.58 | -0.60 | -0.07 | -0.50 | -0.72 | 0.37 | -0.04 | 0.40 | 0.45 | -0.48 |
| CE (µS/cm) | 0.84 | -0.83 | -0.61 | 1.00 | -0.81 | 0.85 | 0.60 | 0.31 | -0.03 | -0.81 | 1.00 | 0.32 | 0.83 | 0.90 | -0.27 | 0.22 | -0.51 | -0.37 | 0.41 |
| OD (mg/L) | -0.74 | 0.68 | 0.72 | -0.81 | 1.00 | -0.73 | -0.58 | -0.23 | 0.14 | 0.90 | -0.81 | -0.21 | -0.59 | -0.83 | 0.05 | -0.25 | 0.43 | 0.56 | -0.59 |
| Cl (mg/L) | 0.85 | -0.69 | -0.32 | 0.85 | -0.73 | 1.00 | 0.28 | 0.15 | -0.19 | -0.81 | 0.85 | 0.14 | 0.57 | 0.71 | -0.01 | 0.35 | -0.43 | -0.17 | 0.21 |
| N-NH ₄ (mg/L) | 0.27 | -0.51 | -0.74 | 0.60 | -0.58 | 0.28 | 1.00 | 0.60 | -0.02 | -0.60 | 0.57 | 0.20 | 0.55 | 0.65 | -0.49 | 0.05 | -0.38 | -0.24 | 0.27 |
| N-NO ₃ (mg/L) | 0.25 | -0.24 | -0.39 | 0.31 | -0.23 | 0.15 | 0.60 | 1.00 | -0.26 | -0.32 | 0.28 | -0.32 | 0.33 | 0.26 | -0.40 | -0.09 | -0.15 | -0.18 | 0.20 |
| N _T (mg/L) | -0.08 | 0.05 | 0.07 | -0.03 | 0.14 | -0.19 | -0.02 | -0.26 | 1.00 | 0.15 | 0.01 | 0.61 | 0.25 | 0.04 | -0.26 | 0.26 | 0.37 | -0.01 | -0.03 |
| Eh (mV) | -0.79 | 0.73 | 0.58 | -0.81 | 0.90 | -0.81 | -0.60 | -0.32 | 0.15 | 1.00 | -0.80 | -0.23 | -0.58 | -0.84 | 0.05 | -0.42 | 0.57 | 0.42 | -0.47 |
| SDT (g/L) | 0.85 | -0.83 | -0.60 | 1.00 | -0.81 | 0.85 | 0.57 | 0.28 | 0.01 | -0.80 | 1.00 | 0.35 | 0.83 | 0.90 | -0.28 | 0.23 | -0.49 | -0.37 | 0.41 |
| P _T (mg/L) | 0.28 | -0.20 | -0.07 | 0.32 | -0.21 | 0.14 | 0.20 | -0.25 | 0.61 | -0.23 | 0.35 | 1.00 | 0.54 | 0.38 | 0.05 | 0.44 | -0.18 | -0.19 | 0.20 |
| Fe (mg/L) | 0.67 | -0.74 | -0.50 | 0.83 | -0.59 | 0.57 | 0.55 | 0.33 | 0.25 | -0.58 | 0.83 | 0.54 | 1.00 | 0.78 | -0.31 | 0.26 | -0.37 | -0.23 | 0.26 |
| Mn (mg/L) | 0.71 | -0.87 | -0.72 | 0.90 | -0.83 | 0.71 | 0.65 | 0.26 | 0.04 | -0.84 | 0.90 | 0.38 | 0.78 | 1.00 | -0.34 | 0.34 | -0.56 | -0.31 | 0.36 |
| Humedad (%) | 0.49 | -0.20 | -0.28 | 0.27 | -0.52 | 0.30 | 0.13 | 0.14 | 0.34 | -0.51 | 0.28 | 0.12 | 0.15 | 0.30 | -0.03 | 0.30 | 0.02 | -0.65 | 0.63 |
| MO (%) | 0.21 | -0.30 | -0.31 | 0.30 | -0.13 | 0.31 | 0.33 | 0.36 | -0.06 | -0.28 | 0.30 | 0.11 | 0.41 | 0.36 | -0.38 | 0.36 | -0.51 | 0.28 | -0.22 |
| pH | -0.56 | 0.39 | 0.28 | -0.40 | 0.63 | -0.44 | -0.12 | 0.15 | -0.33 | 0.63 | -0.42 | -0.38 | -0.47 | -0.20 | -0.39 | 0.22 | 0.57 | -0.57 | |
| Al (mg/kg) | -0.40 | -0.05 | -0.08 | -0.17 | 0.13 | -0.28 | 0.35 | 0.13 | -0.37 | 0.01 | -0.21 | -0.07 | -0.10 | 0.03 | -0.07 | -0.01 | -0.34 | 0.41 | -0.36 |
| Fe (mg/kg) | -0.24 | 0.00 | 0.04 | -0.17 | 0.08 | -0.17 | 0.26 | 0.12 | -0.26 | -0.14 | -0.20 | -0.05 | -0.14 | 0.02 | 0.18 | 0.07 | -0.20 | 0.16 | -0.14 |
| Mn (mg/kg) | 0.22 | 0.00 | 0.50 | 0.02 | 0.12 | 0.24 | -0.16 | -0.06 | -0.26 | -0.13 | 0.02 | 0.21 | 0.04 | -0.02 | 0.45 | 0.36 | -0.18 | 0.28 | -0.25 |
| N _T (mg/kg) | 0.02 | 0.46 | 0.37 | -0.27 | 0.05 | -0.01 | -0.49 | -0.40 | -0.26 | 0.05 | -0.28 | 0.05 | -0.31 | -0.34 | 1.00 | 0.14 | 0.06 | -0.14 | 0.13 |
| P _T (mg/kg) | 0.42 | -0.09 | -0.04 | 0.22 | -0.25 | 0.35 | 0.05 | -0.09 | 0.26 | -0.42 | 0.23 | 0.44 | 0.26 | 0.34 | 0.14 | 1.00 | -0.27 | 0.17 | -0.13 |
| Arena (%) | -0.52 | 0.56 | 0.40 | -0.51 | 0.43 | -0.43 | -0.38 | -0.15 | 0.37 | 0.57 | -0.49 | -0.18 | -0.37 | -0.56 | 0.06 | -0.27 | 1.00 | 0.24 | -0.34 |
| Limo (%) | -0.48 | 0.21 | 0.45 | -0.37 | 0.56 | -0.17 | -0.24 | -0.18 | -0.01 | 0.42 | -0.37 | -0.19 | -0.23 | -0.31 | -0.14 | 0.17 | 0.24 | 1.00 | -0.99 |
| Arrolla (%) | 0.52 | -0.26 | -0.48 | 0.41 | -0.59 | 0.21 | 0.27 | 0.20 | -0.03 | -0.47 | 0.41 | 0.20 | 0.26 | 0.36 | 0.13 | -0.13 | -0.34 | -0.99 | 1.00 |

Los valores en negrita tienen nivel de significancia <0.05. Los coeficientes de correlación de Pearson para los casos discutidos en el texto se marcan aquí con celdas negras y letras blancas.

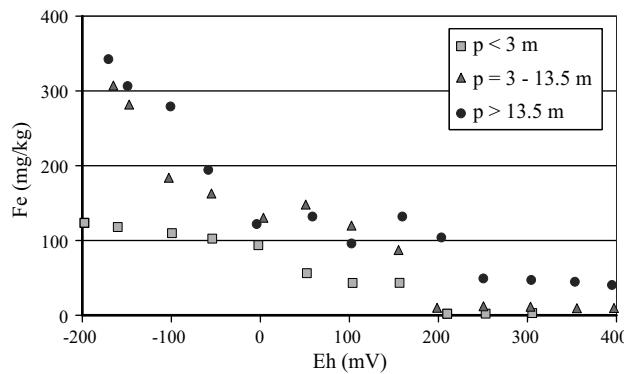


Figura 7. Lixiviación de hierro en función de Eh para diferentes zonas de profundidad de agua.

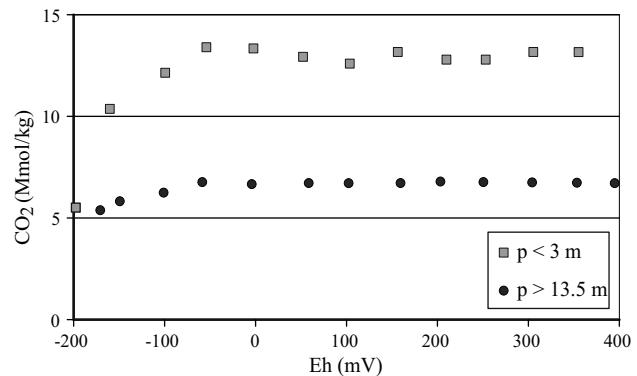


Figura 8. CO_2 generado por mineralización de materia orgánica para diferentes zonas de profundidad de agua.

el método de extracción selectiva (Figura 4).

Aplicando las ecuaciones de carga interna por unidad de área (Figura 9) y los valores mensuales de Eh en el cuerpo de agua reportados por Ramírez-Zierold *et al.* (2010) (Tabla 4), la estimación de carga interna de P_T sugiere que ésta ocurre principalmente durante el periodo de junio a octubre (Tabla 5), coincidiendo con la época de estratificación del agua (Olvera *et al.*, 1998). Para los meses de enero a febrero se pronosticaron las menores cargas internas de P_T en el cuerpo de agua. La estimación de mayor carga interna de N_T se presenta de diciembre a abril (Tabla 5). Esto sugiere que, contrario a lo observado para P , N se lixivia principalmente durante el periodo de mezcla, debido a la mayor oxidación de MO en esta época. Los resultados de carga interna en función de potencial redox resultan en cargas acumuladas de N de 1,153.5 t/año y de P de 3.7 t/año. Se debe mencionar que los valores de Eh reportados por Ramírez-Zierold *et al.* (2010) son promediados para la columna de agua, siendo todos positivos. Como la lixiviación de los nutrientes ocurre dentro de los sedimentos, que tienen Eh inferiores a la columna de agua debido a la mineralización de MO que allí ocurre, se establece la hipótesis que las estimaciones aquí presentadas sean bajas para la carga interna de P y elevadas para la carga interna de N .

Los resultados de carga interna obtenidos por cambios en Eh fueron comparados con la obtenida mediante balance de nutrientes para el cuerpo de agua. Las entradas fueron la carga externa de nutrientes por escorrentimientos de la cuenca, fertilizantes agrícolas y descargas de aguas

residuales, estimadas por Villanueva-Beltrán (2011), así como por precipitación pluvial y fijación neta de nitrógeno por microorganismos (Ramírez-Zierold, 2010). Las salidas fueron las extracciones estimadas con base en volúmenes de extracción y concentraciones de nutrientes (Ing. Juan Manuel Martínez Jiménez, CONAGUA, comunicación personal). La acumulación en sedimentos fué estimada con la velocidad de sedimentación de 1.4 cm/año reportada por Carnero-Bravo (2008) y la concentración promedio de P y N en sedimentos (Tabla 3).

Este balance arrojó una carga interna de P_T de 13.7 t/año, que es el 370 % de la carga interna estimada por cambios en Eh en la columna de agua, mientras que el balance de N_T resultó en 914 t/año o 79 % de la carga interna estimada por los cambios en Eh (Tabla 6). Esta sobreestimación para la carga interna de N_T y subestimación de carga interna de P_T coinciden con la hipótesis establecida anteriormente.

Como los valores de Eh reportados por Ramírez-Zierold *et al.* (2010) son valores promedio para la columna de agua, siendo todos positivos, los resultados aquí presentados fueron inferiores a la carga interna estimada por balance de nutrientes para P_T y superiores para la carga interna de N_T .

Tabla 3. Áreas en el cuerpo de agua.

| Zona | Somera | Intermedia | Profunda |
|---------------------------------|-------------|------------|-----------|
| Profundidad (m) | < 3 | 3 - 13.5 | > 13.5 |
| Área (m²) | 1'265,071 | 8'510,230 | 7'001,360 |
| P_T (mg/kg) | 597±168 | 1,083±256 | 1,145±275 |
| N_T (mg/kg) | 3,482±1,977 | 3,394±61 | 3,457±837 |
| MO (%) | 16±6 | 13±2 | 13±1 |
| Reactor | 1 y 2 | 3 | 4 |

Tabla 4. Promedio mensual de potencial redox por zona (mV)^a.

| Zonas | Somera | Intermedia | Profunda |
|------------|--------|------------|----------|
| Ene | 342.5 | 343.3 | 350 |
| Feb | 342.5 | 342.5 | 350 |
| Mar | 325 | 325 | 325 |
| Abr | 297.5 | 294.2 | 238.5 |
| May | 275 | 255.4 | 165.6 |
| Jun | 262.5 | 221.7 | 70.3 |
| Jul | 262.5 | 224.2 | 68.4 |
| Ago | 212.5 | 207.5 | 58.8 |
| Sep | 200 | 194.4 | 53.8 |
| Oct | 206.7 | 218.9 | 80.7 |
| Nov | 290 | 271.1 | 122 |
| Dic | 306.7 | 306.7 | 306.7 |

^aAdaptado de Ramírez-Zierold *et al.* (2010).

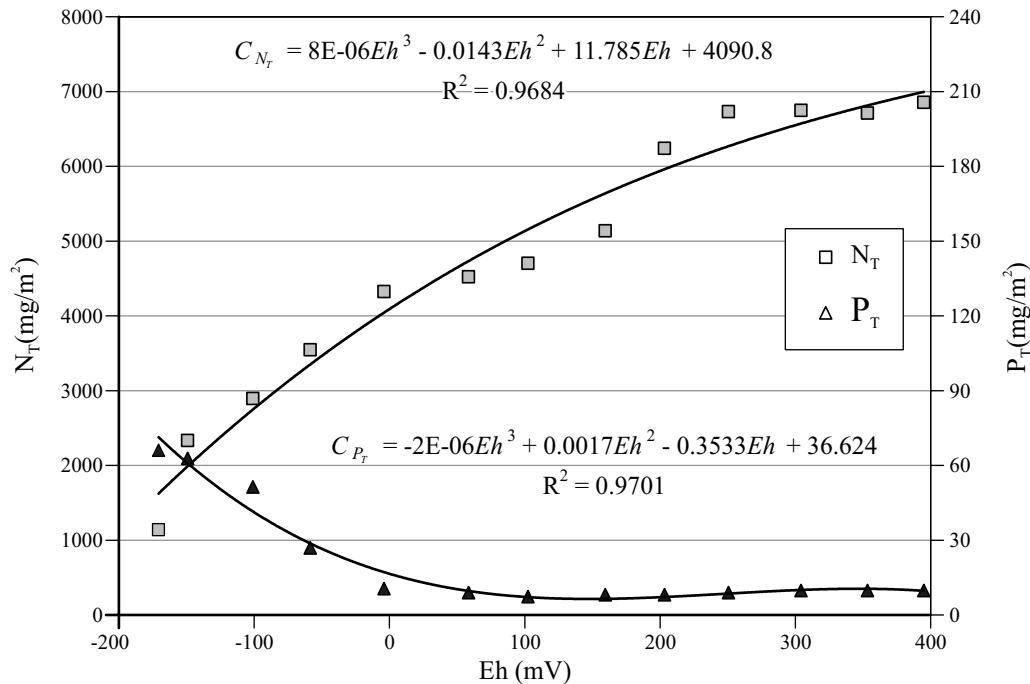


Figura 9. Carga interna de nitrógeno y fósforo por unidad de área.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en resultados experimentales de lixiviación de nutrientes y minerales así como de mineralización de materia orgánica, aquí se propone un procedimiento para determinar cargas internas de nutrientes y minerales en cuerpos de agua como función de variaciones en Eh .

Este procedimiento permite evaluar la carga interna de nutrientes bajo diferentes condiciones de estratificación y de mezcla del agua, necesaria en la planeación de estrategias de control de la eutrofización y del saneamiento de lagos y embalses.

La aplicación del procedimiento a un cuerpo de agua resultó en la estimación de mayor lixiviación de nutrientes en sedimentos provenientes de áreas profundas e intermedias, que de áreas someras. La mayor lixiviación de N se observó en condiciones oxidadas (Eh positivo), debido a la oxidación de MO. Por su lado, la lixiviación de P fue mayor bajo condiciones reducidas (Eh negativo), coincidiendo principalmente con la disolución de hierro. Con base en variaciones de Eh para el cuerpo de agua, disponibles en la literatura, las cargas internas de N y P se estimaron en 1,153.5 t/año y de 3.7 t/año, respectivamente. Comparados con el balance anual de nutrientes para el cuerpo de agua, éstas resultaron sobreestimada en caso de N y subestimada para P.

Cuando la velocidad de suministro de oxígeno disuelto por difusión es menor que la demanda de oxígeno de los sedimentos, tiende a ser menor el potencial redox en este medio poroso (Higashino y Stefan, 2005). Por ello, para optimizar el procedimiento propuesto, se recomienda

Tabla 5. Carga interna de nutrientes en función del Eh en el cuerpo de agua.

| Mes | Carga interna de P_T (kg) | Carga interna de N_T (kg) |
|--------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Ene | 183 | 114 003 |
| Feb | 183 | 113 934 |
| Mar | 199 | 110 773 |
| Abr | 249 | 102 397 |
| May | 309 | 94 276 |
| Jun | 402 | 85 111 |
| Jul | 402 | 85 194 |
| Ago | 422 | 83 036 |
| Sep | 435 | 81 585 |
| Oct | 395 | 85 423 |
| Nov | 333 | 92 729 |
| Dic | 212 | 107 983 |
| TOTAL | 3,724 | 1'156,444 |

Tabla 6. Carga interna de nutrientes por balance de masas.

| Nutriente | P_T | N_T |
|--|-------|-------|
| Carga externa (t/año) | 61.7 | 281.5 |
| Entrada por lluvia (t/año) | 0.4 | 10.6 |
| Acumulación en sedimento (t/año) | 51.1 | 146.3 |
| Salida de nutriente (t/año) | 7.6 | 359.5 |
| Fijación de nitrógeno ^a (t/año) | 0 | 1,128 |
| Carga interna (t/año) | 13.4 | 914.1 |

^aRamírez-Zierold *et al.* (2010).

realizar mediciones *in situ* de *Eh* en agua intersticial de los sedimentos. Asimismo, aunado a la cantidad extraíble de nutrientes, en cada caso se requiere determinar la densidad y el espesor de sedimentos no compactados, que pueden interactuar con el agua.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Organismo de Cuencas Aguas del Valle de México de la Comisión Nacional del Agua por el financiamiento del Convenio No. OAVM-DT-MEX-09-453-RF-CC. Asimismo, se agradece al Dr. Said Yasseri y el Sr. Nigel Trailor por proporcionar los resultados de extracción secuencial de fósforo en sedimentos, al M.I. Luis Carlos González Márquez por la asesoría técnica en el diseño experimental y al M.I. Arturo Hernández Antonio por la revisión del manuscrito.

REFERENCIAS

- American Society for Testing and Materials (ASTM), 1998, D422-63. Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. Disponible en World wide Web: <<http://www.astm.org/Standards/D422.htm>> [Consulta: Octubre 2006].
- American Society for Testing and Materials (ASTM), 2000, D2974-00 Standard Test Method for Moisture, Ash, and Organic Matter or Peat and Other Organic Soils. Disponible en World Wide Web: <<http://www.astm.org/Standards/D2974.htm>> [Consulta: Noviembre 2006].
- Berthouex, P.M., Brown, L.C., 2002, Statistics for Environmental Engineers: Washington D.C., Lewis Publishers, 2a. Edición, 489 pp.
- Carnero-Bravo, V., 2008, Reconstrucción de la evaluación trófica de un embalse monomictico cálido (Valle de Bravo, México) mediante el análisis de dos núcleos sedimentarios: México D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Tesis de Maestría, 85 pp.
- Cooke, G.D., Welch, E.B., Peterson S.A., Nichols, S.A., 2005, Restoration and management of lakes and reservoirs: Nueva York, Taylor and Francis Group, 3a. Edición, 616 pp.
- Diario Oficial de la Federación (DOF), 1989, Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89: México, 13 de diciembre, p. 17.
- Diario Oficial de la Federación, (DOF), 2002, Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis: México, 31 de diciembre, p 85.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1993, Method 351.2. Determination of total Kjeldahl nitrogen by semi-automated colorimetry (en línea): Office of Research and Development, Environmental Monitoring Systems Laboratory, <http://www.epa.gov/scitech/methods/cwa/methods_index.cfm> [Consulta: Julio 2009].
- Environmental Protection Agency (EPA), 1996a, Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, 1994, (en línea): <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> [Consulta: Julio 2009].
- Environmental Protection Agency (EPA), 1996b, Method 6010B. Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (en línea: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6010c.pdf>> [Consulta: Abril 2009].
- Environmental Protection Agency (EPA), 2001, Methods for collection, storage and manipulation of sediments for chemical and toxicological analysis: Washington D.C., Technical manual, EPA-823-B-01-002,
- Higashino, M., Stefan, H.G., 2005, Oxygen demand by a sediment bed of finite length: Journal of Environmental Engineering, ASCE, 131(3), 350-358.
- Merck, 2010, Merck-chemicals base-parameters-from-a-to-z. (en línea): <http://www.merck-chemicals.com/base-parameters-from-a-to-z/c_nt2b.s1L0LQAAEWguIfVhTl?back=true>. [Consulta: Octubre 2010].
- Miao, S., DeLaune, R.D., Jugsujinda, A., 2006, Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake: Science of the Total Environment, 371(1-3), 334-343.
- Olvera, V.V., Bravo, L., Sánchez, J., 1998, Aquatic ecology and management assessment in Valle de Bravo reservoir and its watershed: Aquatic Ecosystem Health and Management, 1(2-3), 277-290.
- Patrick, Jr. W.H., DeLaune, R.D., 1977, Chemical and biological redox systems affecting nutrient availability in coastal wetlands: Geoscience and Management, 18, 131-137.
- Psenner, R., Puesko, R., Sager M., 1984, Die fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten—Versuch einer Definition Ökologisch Wichtiger Fractionen: Archiv für Hydrobiologie, 10, 115-155.
- Ramírez-Zierold, J.A., Merino-Ibarra, M., Monroy-Ríos E., Olson M., Castillo, F.S., Gallegos M.E., Vilaclara G., 2010, Changing water, phosphorus and nitrogen budgets for Valle de Bravo reservoir, water supply for Mexico City Metropolitan Area: Lake & Reservoir Management, 26, 23-34.
- Rasmussen, T.C., Ceballos E.L., 2009, The effects of sediment removal on internal nutrient cycling and eutrophication in Lake Allatoona (en línea), en Memorias del 2009 Georgia Water Resources Conference, April, 2009, Universidad de Georgia: <http://www.gwri.gatech.edu/uploads/proceedings/2009/4.2.3_Rasmussen.pdf> [Consulta: Enero 2010].
- Redfield, A.C., 1958, The biological control of chemical factors in the environment: American Scientist, 46, 205-221.
- Sparks, D.L. (ed.), 1996, Methods of Soil Analysis: Part 3-Chemical methods, Phosphorus: Madison, Wis., American Society of Agronomy, Soil Science Society of America book series, 5.
- van Afferden, M., Hansen A.M., Kaiser C., 2006, Laboratory test system to measure microbial respiration rate: International Journal of Environment and Pollution, 26(1/2/3), 220-233.
- Villanueva-Beltrán, J.T., 2011, Evaluación de la carga externa de fósforo y nitrógeno en la presa Valle de Bravo y propuesta de solución: México D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Tesis de Maestría, 118 pp.
- Welch, E.B. 1980. Ecological effects of waste water: Cambridge, Cambridge University Press, 87 pp.

Manuscrito recibido: Septiembre 12, 2010

Manuscrito coregado recibido: Septiembre 23, 2011

Manuscrito aceptado: Octubre 14, 2011