



*Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología*



*Unidad Académica Mazatlán*

Universidad Nacional Autónoma de México

**Impacto relativo de las fuentes de nitrógeno en el sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón, mediante el estudio de las relaciones isotópicas de C y N**

**T E S I S**

que para optar por el grado académico de

**Maestro en Ciencias**

**(Química Acuática)**

presenta:

**B.P. Eynar Miguel Ángel García Pagés**

Director de Tesis: **Dr. Martín F. Soto Jiménez**

Comité Tutorial: **Dr. Martín Merino Ibarra**  
**Dr. Federico Páez Osuna**  
**Dra. Elva Escobar Briones**  
**Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández**

Julio, 2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Comité Asesor de Tesis:**

Dr. Martín Merino Ibarra  
Dr. Federico Páez Osuna

Esta tesis fue desarrollada bajo la dirección del Dr. Martín Federico Soto Jiménez en el Laboratorio de Isotopía Estable del instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Unidad Académica Mazatlán, con el apoyo del proyecto CONACYT- SEMARNAT-2002-C01-0161: 'Dinámica de los nutrientes en las lagunas costeras de Sinaloa: flujos, transporte, interacciones con sedimentos y organismos (Modulo: Evaluación del impacto relativo de los aportes antropogénicos de nitrógeno en un ambiente costero subtropical)' y del proyecto PAPIIT-UNAM IN215206-3: Nitrógeno en el Golfo de California y Ecosistemas asociados: estudios de las fuentes, rutas y consecuencias ambientales'.

El jurado de tesis:

Dr. Martín Merino Ibarra	Presidente
Dr. Martín Federico Soto Jiménez	Secretario
Dr. Federico Páez Osuna	Vocal
Dra. Elva Escobar Briones	Suplente
Dra. Ana Carolina Ruiz Fernández	Suplente

## *Dedicatoria*

*A mi esposa Liliana por tu apoyo y paciencia y a mi niña Sophya*

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Dr. Martín Soto por haberme brindado la oportunidad de trabajar con él, por su apoyo desinteresado y paciencia. Disculpe los dolores de cabeza que le hice pasar.

Al Dr. Federico Páez Osuna por permitirnos realizar las determinaciones de las muestras en su laboratorio.

También agradezco a la Ing. Arcelia López Cruz, por su ayuda en las determinaciones químicas e isotópicas de las muestras, por su amistad y apoyo.

A la M.C. Lluvia Corintia López y a la IBQ Dulce Fabiola Borrego Belmar por las asesorías desinteresadas en la determinación de nitratos y nitrógeno total, así como en su asesoría en el manejo del aparato del “demonio” (la bomba peristáltica).

A la Sra. Ma. Clara Ramírez Jáuregui y al Lic. Pedro Allende Rosales de la biblioteca “Ma. Elena Caso Muñoz”, Unidad Académica Mazatlán, por su disposición, amabilidad y buen servicio al momento de recopilar bibliografía.

A la Lic. Victoria Montes responsable de la Mapoteca del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología Unida Académica Mazatlán, por su apoyo en la elaboración del plan de muestreo mediante la facilitación de mapas de la región.

Al matemático Germán Ramírez Reséndiz por su apoyo en la elaboración de los mapas, así como al Lic. Carlos Suárez y a Herlinda Virgen por su apoyo técnico de los programas computacionales.

A la Comisión Nacional del Agua, Gerencia Regional Pacífico Norte (Culiacán), en particular al Ing. Filemón y al Ing. Naranjo Valle por su apoyo logístico para la realización del trabajo de campo.

A Margarita Cordero, por su disposición y apoyo en los trámites escolares.

A mis maestros de las diferentes asignaturas, personal académico, jefatura, administración, muchas gracias.

A los compañeros de clases, (por orden alfabético): Asia Valenzuela, Alberto Rodríguez, Alondra Martínez, Carlos Moyeda, Claudia, Daniel Moreno, Georgina Quevedo, Leonardo, Joel, Julio Herrera, Martín Enrique Jara, Miguel Sánchez, Nadia Pérez, Yhara Meraz y a los buenos compañeros del instituto: Alejandra Piñon, Leonardo Moroyoqui, Mariana, MariFer a los que ya se graduaron, Alejandro Chuljak y Clarissa Soto.

A mis amigas de viaje por las costas de Sinaloa y Sonora, Arcelia, Wendy, Perla y Claudia.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por haberme otorgado la beca para poder realizar mis estudios.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, al Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, en especial a la Unidad Académica Mazatlán.

## INDICE

1.	INTRODUCCION	1
1.1.	Lagunas costeras	1
1.2.	Nitrógeno como nutriente limitante	1
1.3.	Aporte antropogénico de nitrógeno	2
1.4.	Isótopos estables	4
2.	ANTECEDENTES	5
3.	OBJETIVOS	7
3.1.	Objetivo general	7
3.2.	Objetivos específicos	7
4.	HIPOTESIS	8
5.	METODOS	7
5.1.	Área de estudio	7
5.2.	Muestreos	12
5.2.1.	Selección de los sitios de muestreo	12
5.2.2.	Muestreo de agua	13
5.2.3.	Procesamiento de muestras	16
5.3.	Análisis químicos	17
5.3.1.	Parámetros físico-químicos	17
5.3.2.	Determinación del N total y sus especies	18
5.4.	Técnicas de difusión	19
5.4.1.	Difusión de nitratos ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ )	19
5.4.2.	Difusión de amonio ( $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ )	20
5.5.	Preparación de muestras y análisis de la composición isotópica	21
6.	RESULTADOS	23
6.1.	Efluentes	23
6.1.2.	Caracterización físico-química	23
6.1.3.	Nitrógeno: especies y disponibilidad	23
6.1.4.	Caracterización isotópica de los efluentes	27
6.2.	Aguas subterráneas	29
6.2.1.	Caracterización físico-química	29
6.2.2.	Nitrógeno: especies y disponibilidad	32
6.2.3.	Caracterización isotópica de las aguas subterráneas	39
6.3.	Precipitación húmeda	40
6.3.1.	Caracterización físico-química	40
6.3.2.	Nitrógeno: especies y disponibilidad	40
6.3.3.	Caracterización isotópica de la precipitación húmeda	40
6.4.	Columna de agua del sistema lagunar AEP	40

6.4.1.	Variables físico-químicas	40
6.4.2.	Nitrógeno: especies y disponibilidad	43
6.4.3.	Caracterización isotópica de la columna de agua en el sistema	46
	AEP	
7.	DISCUSIÓN	52
7.1.	Análisis de fuentes y rutas de aporte de nitrógeno al sistema	52
	AEP	
7.1.1.	Agricultura.	52
7.1.2.	Industria ganadera	56
7.1.3.	Industria avícola	58
7.1.4.	Camaronicultura	59
7.1.5.	Aguas residuales domésticas	61
7.1.6.	Aguas subterráneas	64
7.1.7.	Vía atmosférica	66
7.2.	Adición de nitrógeno y consecuencias ambientales	70
7.3.	Contribuciones relativas de nitrógeno	72
8.	CONCLUSIONES	78
9.	REFERENCIAS	81

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Sitios, época de muestreo y tipo de muestra de efluentes que descargan al sistema AEP.	14
Tabla 2.	Estaciones de muestreo de las aguas subterráneas en pozos localizados en el acuífero del río Culiacán.	14
Tabla 3.	Estaciones de muestreo dentro del sistema AEP.	16
Tabla 4.	Caracterización física, química e isotópica de los efluentes de N que se reciben en el sistema lagunar Altata Ensenada del Pabellón. SST en $\text{mg L}^{-1}$ y Nutrientes en $\mu\text{M}$ .	28
Tabla 5.	Valores de pH observados en las aguas de los pozos en las diferentes épocas de muestreo.	30
Tabla 6.	Valores de SDT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) observados en las aguas de pozos durante las diferentes épocas de muestreo.	30
Tabla 7.	Valores de alcalinidad total ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) determinados en las aguas de pozos durante las diferentes épocas de muestreo.	31
Tabla 8.	Valores promedio de pH, SDT ( $\text{mg L}^{-1}$ ), salinidad (ups) y alcalinidad total ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) observados en las aguas de pozo durante las diferentes épocas de muestreo.	32
Tabla 9.	Cuantificación de nitrógeno, especies y disponibilidad en los diferentes tipos de pozo, en las diferentes épocas climáticas (valores en $\mu\text{M}$ ).	35
Tabla 10.	Resultados de los análisis fisicoquímicos y de nitrógeno de las muestras de agua del sistema lagunar AEP (salinidad en ups; SST en $\text{mg L}^{-1}$ y nutrientes en $\mu\text{M}$ ).	48
Tabla 11.	Número de hectáreas de cultivos cíclicos y perennes en el Valle de Culiacán.	53
Tabla 12.	Datos registrados en la literatura de la composición isotópica de fuentes agrícolas y fertilizantes de N.	56
Tabla 13.	Estimación de las pérdidas de nitrógeno provenientes de la crianza de ganado en el Valle Agrícola de Culiacán.	57
Tabla 14.	Datos registrados en la literatura de la composición isotópica de nitratos en desechos de animales de ganadería.	58
Tabla 15.	Datos registrados en la literatura de la composición isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ reportado para efluentes de cultivo de camarón y peces en este estudio y en otras regiones del mundo.	61
Tabla 16.	Datos registrados en la literatura de la composición isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ reportado para efluentes sépticos y de aguas residuales de este estudio y de otras regiones del mundo.	64
Tabla 17.	Datos registrados en la literatura de la composición isotópica de nitratos en aguas subterráneas en este estudio y en otras regiones del mundo.	66
Tabla 18.	Composición isotópica de $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ y $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ de agua de lluvia en el área de estudio y otras regiones del mundo.	69
Tabla 19.	$\delta^{15}\text{N}$ para el "pool" de las aguas que llegan al sistema AEP en función de la especie química ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ y N-MOP), cantidad de aporte ( $\text{ton N año}^{-1}$ ) y su señal isotópica que presentan.	75

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1	Mapa de la cuenca de captación del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón.	10
Figura 2	Localización de los 12 puntos de muestreo de los pozos de extracción localizados en la cuenca hidrológica del río Culiacán.	15
Figura 3	Sitios de descarga hacia la Laguna Chiricahueto y a Altata Ensenada del Pabellón, de las diferentes actividades económicas que se llevan a cabo en el valle agrícola de Culiacán: ( A) Agricultura, (AR) Aguas residuales, (CC) Cultivo de camarón, (G) Ganadería y (Ra) Rastro de Aves.	24
Figura 4	Nitrógeno total y sus especies, y composición isotópica del N dominante y en el material orgánico particulado de los diferentes efluentes descargando en el sistema Altata Ensenada del Pabellón.	26
Figura 5	Nitrógeno en las aguas de los diferentes tipos de pozos muestreados en el valle de Culiacán, durante las diferentes épocas de muestreo: (A) $\text{NH}_4^+$ , (B) $\text{NO}_2^-$ , (C) $\text{NO}_3^-$ , (D) NID, (E) NOD y (F) NT (Unidades en $\mu\text{M}$ ).	36
Figura 6	Isolinea de las concentraciones de amonio ( $\mu\text{M}$ ) en el Acuífero del Río Culiacán.	37
Figura 7	Isolíneas de las concentraciones de nitratos ( $\mu\text{M}$ ) en el Acuífero del Río Culiacán.	38
Figura 8	Datos de salinidad (ups) y de Sólidos Suspendidos Totales ( $\text{mg L}^{-1}$ ) donde se muestran los valores en las estaciones muestreadas en Ensenada del Pabellón.	49
Figura 9.	Nitrógeno inorgánico disuelto, nitrógeno inorgánico disuelto y nitrógeno orgánico particulado ( $\mu\text{M}$ ), en el sistema AEP.	50
Figura 10.	$\delta^{13}\text{C}$ -MOP, $\delta^{15}\text{N}$ -MOP, de las diferentes estaciones muestreadas en el sistema AEP.	51
Figura 11	Entradas de N al complejo lagunar AEP provenientes de las diversas actividades antropogénicas que se lleva a cabo en la cuenca del Río Culiacán ( $\text{Ton N año}^{-1}$ ).	71
Figura 12	Valores $\delta^{15}\text{N}$ predichos para el sistema AEP por el balance de masas.	76
Figura 13	Concentración de nitrógeno inorgánico disuelto (amonio y nitratos) y composición isotópica de la especie dominante de N.	77

## RESUMEN

Se realizaron determinaciones de las especies químicas del nitrógeno (NT, NOP, NOD, NID,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$ ), composición isotópica ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ ,  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ ,  $\delta^{15}\text{N-MOP}$ ,  $\delta^{13}\text{C-MOP}$ ) y otros parámetros físico-químicos (SST, pH, carbono orgánico, C/N), en muestras de agua de diferentes efluentes que descargan al sistema Altata-Ensenada del Pabellón. Tales efluentes provienen de actividades como la agricultura, la ganadería, rastro de aves, la camaronicultura, de desechos sépticos, así como de muestras de agua dentro del sistema y de agua de lluvia tomada en una zona urbana y otra en una zona rural; esto con el objeto de caracterizar las fuentes de materia orgánica y determinar la contribución relativa de nitrógeno de las diferentes fuentes que descargan al sistema, mediante la determinación de las relaciones isotópicas de C y N. También se tomaron muestras de agua subterránea de diferentes tipo pozos del valle agrícola de Culiacán, a los cuales se les realizó las mismas determinaciones que las muestras tomadas en el sistema AEP.

Los resultados muestran que las entradas totales de N al sistema AEP fueron de entre 33,076 y 54,721 toneladas  $\text{año}^{-1}$ , donde el 80% es a través de descargas superficiales, 7-14% vía agua subterránea y el resto por depositación atmosférica directa. La mayor cantidad de nitrógeno es en forma orgánica (40%), nitratos (40%) y amonio (20%). Se determinó que hay un aporte adicional de nitrógeno por las actividades antropogénicas ( $812 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ), con respecto a la productividad natural de las lagunas costeras de la región Pacífico de México ( $400 \text{ N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ).

Los valores de la caracterización isotópica ( $\delta^{15}\text{N}$ ) de los efluentes estuvo dentro los valores encontrados en la literatura, mientras que estimados para las aguas del sistema AEP con el balance de masas, tomando en cuenta la cantidad de nitrógeno aportado por las diferentes fuentes y las composiciones isotópicas de las especies dominantes, estuvieron comparativamente menores a los determinados en las aguas dentro del sistema AEP.

## **1. INTRODUCCION**

### **1.1. Lagunas costeras**

Las lagunas costeras son hábitats con alto valor ecológico y económico. Poseen una alta diversidad biológica, ya que dentro de estos ecosistemas se desarrollan las etapas juveniles de un gran número de especies de importancia ecológica y económica y les sirven como áreas de protección (Mann, 1972; McHugh, 1976; Macnae, 1974; Noruddin, 1987; Flores-Verdugo, 1989). Son señaladas como áreas de elevado valor ecológico en comparación con los ecosistemas terrestres o de océano abierto, a pesar de su área relativamente pequeña. En estos ecosistemas y en sus alrededores se desarrollan importantes actividades que tienen un alto impacto social y económico como son desarrollos urbanos, pesca, acuicultura, turismo y agricultura (Páez-Osuna et al., 1998).

Las lagunas costeras son importantes sistemas en la producción y almacenaje de nitrógeno, fósforo y carbono orgánico (Kimmerer et al., 1993; Hedges y Keil, 1995; Jickells, 1998; Soto-Jiménez et al., 2003) y son sitios claves para los ciclos biogeoquímicos de estos elementos. Se ha demostrado que algunos de estos ambientes de transición funcionan como filtros naturales de nutrientes, previniendo o aminorando el impacto a la salud de las aguas costeras adyacentes (Chescheir et al., 1991; Gilliam 1994). Pero no se tiene un completo entendimiento de los procesos biogeoquímicos del N en zonas costeras, en particular en ecosistemas subtropicales (Lau y Chu 1999; Soto-Jiménez et al., 2003). En México se estima que hay aproximadamente una superficie de 12,500 km<sup>2</sup> de lagunas costeras (Lankford, 1977), mientras que en el estado de Sinaloa posee un área aproximada de 229,000 ha (Paéz –Osuna et al., 2003).

### **1.2. Nitrógeno como nutriente limitante**

El nitrógeno (N) es un componente esencial de los aminoácidos y los ácidos nucleicos, vitales para la vida. El nitrógeno es considerado el mayor nutriente limitante en las aguas costeras (Valiela y Teal, 1974; Nixon 1986; GESAMP, 1990; Valiela et al., 1992; Smith, 1990). Es el nutriente que más frecuentemente se

registra como el regulador de la biodiversidad de los ecosistemas marinos (Vitousek et al., 1997). Sin embargo, el incremento en sus concentraciones produce una cascada de efectos ambientales y ecológicos que van desde incrementos en la abundancia de fitoplancton, en la concentración de la materia orgánica particulada, aumento en la turbidez, incremento en la frecuencia de los estados de hipoxia, sucesión de especies y hasta pérdida en especies pesqueras de interés comercial (Nixon 1995; Valiela et al., 1992, Valiela et al., 1997; Smith et al., 1999; Rabalais, 2000; Breitburg, 2002). Este proceso es denominado eutrofización.

Grandes extensiones de mares tropicales y subtropicales, incluyendo el Golfo de California, se encuentran extremadamente disminuidas en nitrógeno. Esto es debido a que en la denitrificación microbiana se remueven formas de nitrógeno biológicamente disponibles de la columna de agua, produciendo un déficit relativo a otras sustancias. Este déficit convierte al Golfo de California y sus ecosistemas asociados en ambientes altamente vulnerables al aporte antropogénico de nitrógeno. La eutrofización en zonas costeras es el reflejo de un mayor crecimiento de la población en estas áreas, con sus implicaciones que esto conlleva como la mayor demanda de alimentos tanto agrícolas como industriales (Paéz-Osuna, et al., 1999). Aunado a esto, las lagunas costeras son vulnerables debido a que presentan condiciones como limitada tasa de renovación y mezclado vertical de la columna de agua, así como el área relativamente reducida que impide la recirculación del agua, esto restringe la dispersión de los nutrientes. Es por ello, que se han de tomar medidas para evitar y mitigar la eutrofización que contemplen las estimaciones de la contribución de nutrientes a las zonas costeras de las diferentes fuentes.

### **1.3. Aporte antropogénico de nitrógeno**

Es bien sabido que las cargas de aporte de nutrientes han ido en aumento, afectando la salud de los cuerpos de agua costeros a nivel mundial (GESAMP, 1990; Valiela et al., 1992; NRC, 1993; Valiela et al., 2000). El elevado aporte de

nitrógeno hacia los ecosistemas costeros, ha sido identificado como un fenómeno ambiental crítico y tiene efectos ecológicos negativos tanto a corto como a largo plazo (Gabric y Bell, 1993; Paerl y Whitall, 1999; Yamamuro, 2000). Particularmente, las lagunas costeras de los ambientes subtropicales son ecosistemas altamente vulnerables. El efecto de la contaminación por N sobre estos ecosistemas es actualmente un serio problema en muchas partes del mundo (Jickells, 1998). Esta contaminación puede ser originada a distancias considerables de la costa, ya sea dentro de la cuenca de drenaje o fuera de ella, o bien por fuentes que se localizan directamente en el cuerpo de agua costero (Turner et al., 1999). Las principales causas están asociadas al incremento de la población y su resultante alza en la demanda de alimentos en las últimas décadas. Esto ha provocado la intensificación de las actividades agrícolas, ganaderas y acuícolas lo que ha producido un mayor uso de fertilizantes y alimentos de engorda sin prácticas adecuadas de manejo, dando como resultado un mayor aporte de este nutriente a los ecosistemas marinos (GESAMP, 1990). Además, el grueso de la población mundial vive en áreas costeras y la tendencia es que se concentre más en estas regiones lo cual incrementará la presión sobre los ecosistemas costeros (GPA, 1995). Estos son de los factores más importantes que han contribuido al enriquecimiento de los nutrientes en las áreas costeras (Forsberg, 1994)

Las aguas costeras de México no han escapado a este problema global. Particularmente, en la zona costera del Golfo de California se han registrado problemas de contaminación con nutrientes (Páez-Osuna et al., 1998, 1999, 2001; De la Lanza-Espino y Flores-Verdugo 1998; Soto-Jiménez et al., 2003a). Esto se debe a que están sujetas a las descargas de nutrientes provenientes de actividades antropogénicas tales como la agricultura, ganadería, acuicultura, industria, desarrollos urbanos y quema de combustibles fósiles. Se sabe que la mayoría de la contaminación llega a las aguas costeras de la región a través de la descarga directa de canales de naturales o construidos, ríos, aguas subterráneas, y mediante la depositación atmosférica. Sin embargo, hay muchas preguntas sin

responder relacionadas a las cantidades de nitrógeno aportadas, la contribución relativa de las diferentes fuentes, la capacidad de carga, los mecanismos de reacción y la permanencia del nitrógeno capturado y lo más importante, las consecuencias ambientales y ecológicas de estos aportes al Golfo de California y sus ecosistemas asociados.

#### **1.4. Isótopos estables**

El avance tecnológico actual nos permite disponer de una herramienta científica idónea para realizar estudios que generan información útil, la isotopía estable, en particular el análisis de los isótopos estables del carbono ( $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y nitrógeno ( $^{14}\text{N}$  y  $^{15}\text{N}$ ); esta técnica es una excelente herramienta para determinar las fuentes de aporte de nutrientes a un ambiente y trazar sus rutas a través de la cadena trófica (e.g. Peterson y Fry, 1987; Cabana y Rasmussen, 1994; Lajtha y Michener, 1994; McClelland y Valiela et al. 1998; Jones et al., 2001). Además permiten definir las relaciones entre consumidores y sus fuentes de alimento (Peterson y Fry, 1987, Michener y Schell, 1994, Carmichael, et al., 2004a). Particularmente, el uso de los isótopos del nitrógeno se ha convertido en una herramienta altamente útil para el estudio biogeoquímico de este nutriente en ecosistemas costeros y los impactos que ocasiona, ya que permiten conocer las fuentes, entender procesos y reacciones en el ambiente acuático y en los organismos (Ostrom y Macko, 1992; Mc Clelland y Valiela, 1998; Cloern, 2001; Robinson, 2001; Kamermans et al., 2002; Silva et al., 2002; Holmer et al., 2003; Sebilo, et al., 2004).

## 2. ANTECEDENTES

Se reconoce la vulnerabilidad de los ecosistemas costeros asociada al aporte antropogénico de nitrógeno (Beman et al., 2005) que se ha incrementado en décadas recientes por actividades relacionadas con la agricultura, urbanismo, turismo, pesca, industria y acuicultura (Páez-Osuna et al., 2003). El sistema lagunar Altata Ensenada del Pabellón (AEP) es un ecosistema costero típico que ha sido influenciado por las actividades económicas que se llevan en la cuenca de captación dominada por el valle de Culiacán. Se sabe que la descarga de nutrientes de actividades como la agricultura intensiva, urbanización, industrialización y la acuicultura han resultado en signos evidentes de eutrofización en diversas áreas del sistema (Páez-Osuna et al., 1998; De la Lanza Espino y Flores Verdugo, 1998; Soto-Jiménez, et al., 2003). Sin embargo, poco es conocido acerca de la cantidad y rutas de aporte, composición y disponibilidad de nitrógeno de las diversas fuentes antropogénicas, lo cual es esencial para evaluar sus consecuencias ecológicas y para desarrollar estrategias de manejo (Boyer et al., 2002).

Por otro lado, diversos estudios basados en la medición de la señal isotópica del  $^{15}\text{N}$  han identificado y cuantificado las diferentes fuentes antropogénicas de nitrógeno que han impactado ecosistemas costeros. Fuentes tales como la descarga de aguas residuales no tratadas o parcialmente tratadas, desechos agrícolas, actividades ganaderas y acuícolas, quema de combustibles fósiles y depósito atmosférico (Soetaert y Herman, 1995; McClelland et al., 1997; Trimmer et al., 2000; Robinson, 2001; Wolfe et al., 2001; Middelburg y Nieuwenhuize, 2001; Gartner et al., 2002; Yamamuro et al., 2003; Kevin y Jeffrey, 2005). Sin embargo, en ambientes costeros de latitudes subtropicales, es escaso el uso de los isótopos estables para estudiar sus fuentes de contaminación.

En México son pocos los estudios que se han hecho para determinar las fuentes de nitrógeno midiendo la relación isotópica del  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  (Ruiz Fernández et al., 2003; Soto-Jiménez et al., 2003, Carruthers et al., 2005). En el sistema humedal

Chiricahueto (que forma parte del sistema lagunar AEP), Soto-Jiménez et al. (2003), determinaron con los resultados de las proporciones de  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ , que la materia orgánica (MO) de los sedimentos es originada principalmente por el fitoplancton, cuyo crecimiento está influenciado directamente por nutrientes derivados de la actividad agrícola, industrial y por las descargas domésticas. En un estudio realizado en el sistema río Culiacán, Ruiz-Fernández et al. (2003) demostraron con la geocronología del  $^{210}\text{Pb}$ , que el impacto antropogénico inició hace mas de 50 años con la expansión e intensificación de la agricultura asociado con el crecimiento urbano del área circundante; y en datos de la relación  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  y  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  revelaron que descargas de aguas residuales impactan al sistema.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo general**

Identificar y caracterizar química e isotópicamente fuentes naturales y antropogénicas de nitrógeno en el sistema lagunar AEP mediante el uso de técnicas convencionales de calidad de agua y aplicación de las herramientas de isotopía estable.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- 1) Identificar las principales fuentes de aporte del nitrógeno mediante visitas de prospección e imágenes de satélite.
- 2) Caracterizar químicamente las principales fuentes de aporte de nitrógeno al sistema AEP mediante el uso de técnicas convencionales de análisis de calidad de agua e isotópicamente mediante la determinación de las proporciones de los isótopos de N y C, determinada por el método de espectrometría de masas para elementos ligeros.
- 3) Determinar la concentración de las diversas especies químicas del nitrógeno así como su señal isotópica en la columna de agua del sistema AEP, en forma disuelta y particulada.
- 4) Determinar la contribución relativa de las principales fuentes del nitrógeno al sistema AEP, mediante el uso de las relaciones isotópicas de  $\delta^{12}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$ .

#### **4. HIPÓTESIS**

- 1) Diferentes fuentes de nitrógeno en el sistema lagunar AEP presentan diferentes composiciones isotópicas que pueden ser usadas para distinguirlas y trazar sus rutas de dispersión.
- 2) Debido a que la agricultura es la actividad preponderante en el valle de Culiacán, se espera que ésta sea la mayor fuente de nitrógeno en el sistema lagunar AEP.
- 3) Debido a la alta cantidad de fertilizantes nitrogenados que se aplican, se espera que los nitratos sean la especie química de nitrógeno dominante, seguido del nitrógeno orgánico y amonio proveniente de los desechos humanos y animales. Esta dominancia se debe reflejar tanto en la especie química como en la señal isotópica observada en los efluentes descargando dentro del sistema AEP.
- 4) La concentración de las especies químicas del N, la relación C/N, así como la composición isotópica del C y N en la columna de agua del sistema AEP será un resultado de las múltiples fuentes de aporte y de los complejos procesos biogeoquímicos ocurriendo dentro del sistema.

## 5. MÉTODOS

### 5.1. Área de estudio

El sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón se encuentra entre los 24°19' y 24°32' latitud Norte y 107°28' y 107°48' longitud Oeste, en el Golfo de California, tiene un área de 330 km<sup>2</sup> y una cuenca de drenaje de 947,400 ha (Soto-Jiménez, et al., 2003). La cuenca de captación de AEP es dominada por el valle del río Culiacán, cubierto en un 59% por vegetación ripariana y bosques tropicales, 33.5% por campos agrícolas, 4% humedales con bosque de manglar y vegetación halófila, 1.5% desarrollos urbanos y <1% por acuacultura. Este sistema está fuertemente influenciado por aproximadamente 288,000 ha de tierras agrícolas (62.4% de agricultura de riego) (INEGI, 2006), aguas residuales domésticas sin tratar o parcialmente tratadas de las ciudades de Culiacán y Navolato y de sistemas sépticos de pequeños poblados diseminados en la cuenca de captación. Recibe además aporte de la ganadería (vacuno, ovi-caprino, porcino y avícola), de la industria agro-alimentaria (principalmente destinados a la producción de carnes, producción de azúcar y molienda de granos) y de la camaronicultura (Fig. 1).

El sistema AEP es el nivel base del río Culiacán que desemboca en la porción central del sistema lagunar, muy cerca de la boca principal. El río descarga a la laguna con un flujo de 4.1 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (CNA, 1996), transportando agua pluvial, efluentes sin tratar o parcialmente tratados de actividades agrícolas, urbanas e industriales. Mediante un complejo sistema de esteros tiene tres lagunas interiores que se comunican a AEP: Caimanero (3 km<sup>2</sup>), Bataoto (2 km<sup>2</sup>) y Chiricahueto (23 km<sup>2</sup>) (Paéz-Osuna et al., 1992; Ruiz-Fernández et al., 2003). Las lagunas poseen una profundidad media inferior a 1 m; contienen sedimentos finos, ocasionalmente fétidos. Son receptoras de las aguas de retorno agrícola; Bataoto y Chiricahueto (recibió efluentes residuales de los ingenios azucareros de la región, descargados entre 1949 y 1997) (Ortega-Noriega, 1999), industria papelera, e industria avícola (De la Lanza-Espino y Flores-Verdugo, 1998; Soto-Jiménez., 2003).

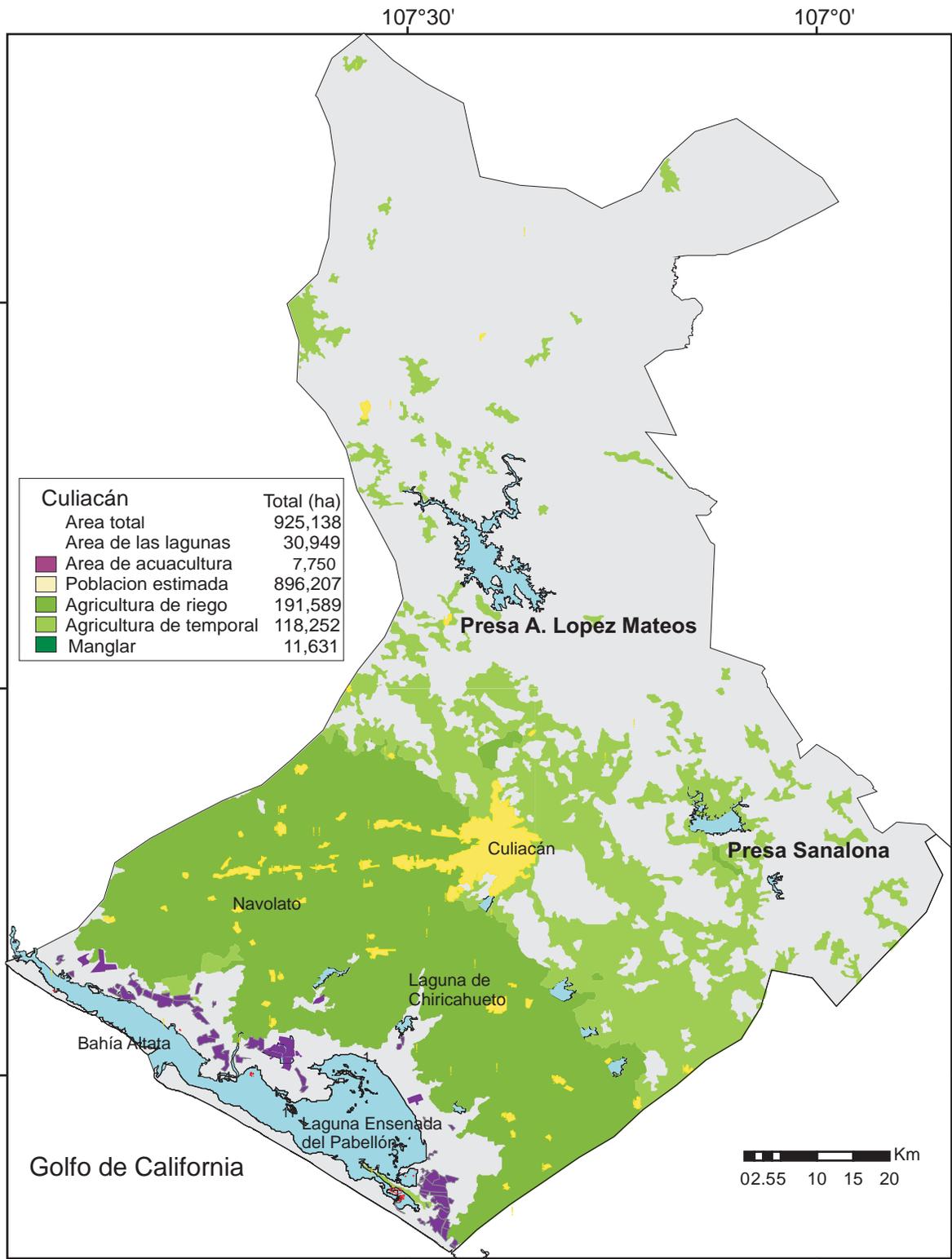


Figura 1. Subcuenca de drenaje del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón (Tomado de Páez-Osuna et al., 2007).

El sistema AEP está separado del mar por una estrecha barrera de arena (con 60 Km de largo y de 1-2 km de ancho), interrumpida por dos entradas: una pequeña y relativamente reciente (La Palmita) y una principal (Tonina). Está conformada por dos cuencas: Altata y Ensenada del Pabellón, de 75 y 232 km<sup>2</sup>, respectivamente. Colinda con los municipios de Culiacán y Navolato. Esta región es cálida con una estación de lluvias que abarca de junio a septiembre-octubre y presenta una estación de secas de noviembre a mayo (Lieberknecht, 2000).

Los bordes de AEP así como sus islas están cubiertos por manglares (*Rhizophora mangle*, *Laguncularia racemosa* y *Avicenia germinans*) con una extensión total de 10,630 ha (Lieberknecht, 2000). La laguna sostiene una importante industria pesquera. Corresponde a la clasificación tipo III-A de las lagunas costeras, según Lankford (1977). EP tiene una profundidad promedio de 3 m para el total del sistema, dando un volumen total de aproximadamente  $1,400 \times 10^6$  m<sup>3</sup> (Flores-Verdugo, 1989) Presenta condiciones, estuarinas con una salinidad entre 10 a 28 ‰. La temperatura del agua varía de 20 °C en Enero a 32 °C en Agosto. El clima de la región es de semiárido a árido con oscilaciones en la temperatura de 19°C a 33°C. La precipitación promedio anual es de cerca de 472 mm, la cual ocurre en la temporada de lluvias, de Julio a Septiembre (INEGI, 1999), mientras que la tasa de evaporación anual es de 1500 mm (De la Lanza Espino y Flores Verdugo, 1998).

La laguna de Chiricahueto, se encuentra en la parte SE de EP. Es un humedal de agua salobre y dulce donde predomina la *Thypha spp.* Tiene un área de 23 km<sup>2</sup>, caracterizado por aguas someras, con limitado intercambio de agua con el sistema estuarino adyacente EP. Este humedal ha incrementado su área debido a las aguas residuales provenientes de la agricultura, desplazando la zona de planicie de inundación. Cada invierno este sitio sirve de zona de alimentación para miles de patos que provienen de Canadá y Estados Unidos de América. Chiricahueto recibe descargas de materia orgánica a través de los efluentes de tres fuentes principales: (1) los campos agrícolas; (2) los desechos sépticos de habitantes establecidos en la cuenca de drenaje, así como 10% de aguas

residuales no tratadas de la Cd. de Culiacán; y (3) los desechos de la industria cañera, entre otros (INEGI, 1999; Ortega-Noriega, 1999; Soto-Jiménez et al., 2003).

## **5.2. Muestreos**

### **5.2.1. Selección de los sitios de muestreo**

Para la identificación de las fuentes naturales y antropogénicas de nitrógeno así como las rutas por las que son aportados al sistema de AEP, se realizaron visitas de prospección y se utilizaron imágenes de satélite. Estas fuentes se caracterizan por estar ligadas a actividades económicas como la agricultura, industria ganadera, industria avícola, asentamientos humanos y la camaronicultura, las cuales descargan directamente vía drenes artificiales o naturales hacia el sistema AEP, o través de las aguas subterráneas o por medio del deposito atmosférico directo. Se seleccionaron un total de 9 sitios de muestreo de los efluentes de actividades antropogénicas realizadas en la cuenca de captación y que son descargados en el sistema lagunar (Tabla 1). Las fuentes de nitrógeno incluyeron efluentes de la agricultura (3 sitios), urbanización (1), ganadería (2), industria avícola (1) y camaronicultura (2). Las muestras de efluentes fueron recolectadas entre Noviembre 2004 y Abril 2006.

Para el monitoreo de los aportes provenientes de las aguas subterráneas, se estableció una red de estaciones de muestreo en la cuenca hidrológica del río Culiacán (Tabla 2). En total se recolectaron 46 muestras de aguas subterráneas de 12 pozos de extracción durante 4 periodos de muestreo. Se recolectaron muestras de pozos para uso doméstico en zonas urbanas (4), para uso rural-doméstico en zonas rurales (6) y de uso agrícola en zonas rurales (2). Tres pozos fueron cercanos a la línea de costa (de 0.3 a 3 km). En general la mayoría de los pozos seleccionados desde un principio se encontraron activos durante las visitas de muestreo, excepto los pozos con las claves Modulo II(2) 1 y 2 que estaban fuera de uso en una o dos visitas (Fig. 2)

Se establecieron un total de 12 estaciones de muestreo dentro del sistema AEP, 4 en la laguna de Chiricahueto, 4 dentro de Ensenada del Pabellón, 2 en la Bahía de Altata y 1 en la boca con el mar adyacente (Tabla 3). Cada estación de muestreo fue georeferenciada mediante el uso de un instrumento de posicionamiento global (Garmin). Las campañas de muestreo se realizaron en varios viajes de campo en el periodo comprendido entre noviembre 2004 a agosto 2006, cubriendo las tres épocas climáticas representativas de la región: secas frías (noviembre 2004, noviembre 2005, enero 2006), secas cálidas (junio y julio 2005, julio 2006) y lluvias (septiembre 2005, agosto 2006). En lluvias, las condiciones de marea en el momento de la recolecta de muestras dentro de Ensenada del Pabellón fue de entre el nivel medio del mar y pleamar superior y en secas frías entre bajamar inferior y nivel medio del mar.

Finalmente, se establecieron dos sitios para el muestreo de agua de lluvia con el fin de caracterizar el depósito atmosférico húmedo de nitrógeno en la región. Estos sitios fueron las estaciones meteorológicas de la Comisión Nacional del Agua localizadas en el área urbana de la Cd. Culiacán ( $24^{\circ} 38'05''$  N;  $107^{\circ} 26'26''$  W) y en el valle agrícola de Culiacán ( $24^{\circ} 48'20.75''$  N;  $107^{\circ} 24'26.76''$  W). Las muestras de agua de lluvia se recolectaron durante el inicio de la época de lluvias del 2006 (a finales de julio y mediados de agosto).

### **5.2.2. Muestreo de agua**

En cada sitio seleccionado se tomaron tres muestras de agua en diferentes botellas para diferentes análisis. La muestra se obtuvo por inmersión del frasco a profundidad de al menos 0.5 m con la ayuda de un extensor de 5 m. Las muestras de agua subterránea se colectaron a la salida de los pozos de extracción antes de la cloración. Antes de la recolección de la muestra se dejó correr el agua durante un lapso de 1 minuto.

Tabla 1. Sitios, época de muestreo y tipo de muestra de efluentes que descargan al sistema AEP.

Tipo de Efluente	Lugar de colecta		n
	Latitud (N)	Longitud (W)	
Efluente agrícola	24°35'55.6	107° 29'36.0	6
	24° 30'17.0	107° 28'30.1	
	24° 36'21.0	107° 36'42.0	
Efluente doméstico	24° 44'54.0	107° 23'50.0	3
Efluente de ganadería	24° 39'08.0	107° 28'14.0	6
	24° 38'13.03	107° 34'05.0	
Industria avícola	24° 40'26.8	107° 26'49.0	3
Cultivo de camarón	24° 23'23.0	107° 34'50.0	6
	24° 28'19.0	107° 37'47.0	

Tabla 2. Estaciones de muestreo de aguas subterráneas en pozos localizados en el acuífero del río Culiacán.

Clave Pozo	Uso	Localización	Latitud (N)	Longitud (W)	n
CNA-7	urbano/doméstico	Culiacán	24°47.956	107°25.602	4
CNA-11	urbano/doméstico	Culiacán	24°47.956	107°25.602	1
CNA-135	urbano/doméstico	Navolato	24°45.675	107°42.734	4
CNA-RC5	urbano/doméstico	Culiacán	24°45.997	107°35.838	4
CNA-1067	rural/doméstico	Navolato	24°43.549	107°42.734	3
P. N. Buena	rural/doméstico	Navolato	24°44.591	107°45.461	4
La Flor	rural/doméstico	Navolato	24°25.290	107° 22.146	4
Sn. Diego	rural/doméstico	El Dorado	24°22.870	107°19.802	4
Sn Joaquín	rural/doméstico	El Dorado	24°21.728	107° 21.028	4
CNA 69	rural/doméstico	El Dorado	24°25.193	107°18.868	3
MOD II-2 (1)	rural/agrícola	Navolato	24°40.327	107°29.833	3
MOD II-2 (2)	rural/agrícola	Navolato	24°38.966	107°30.455	4

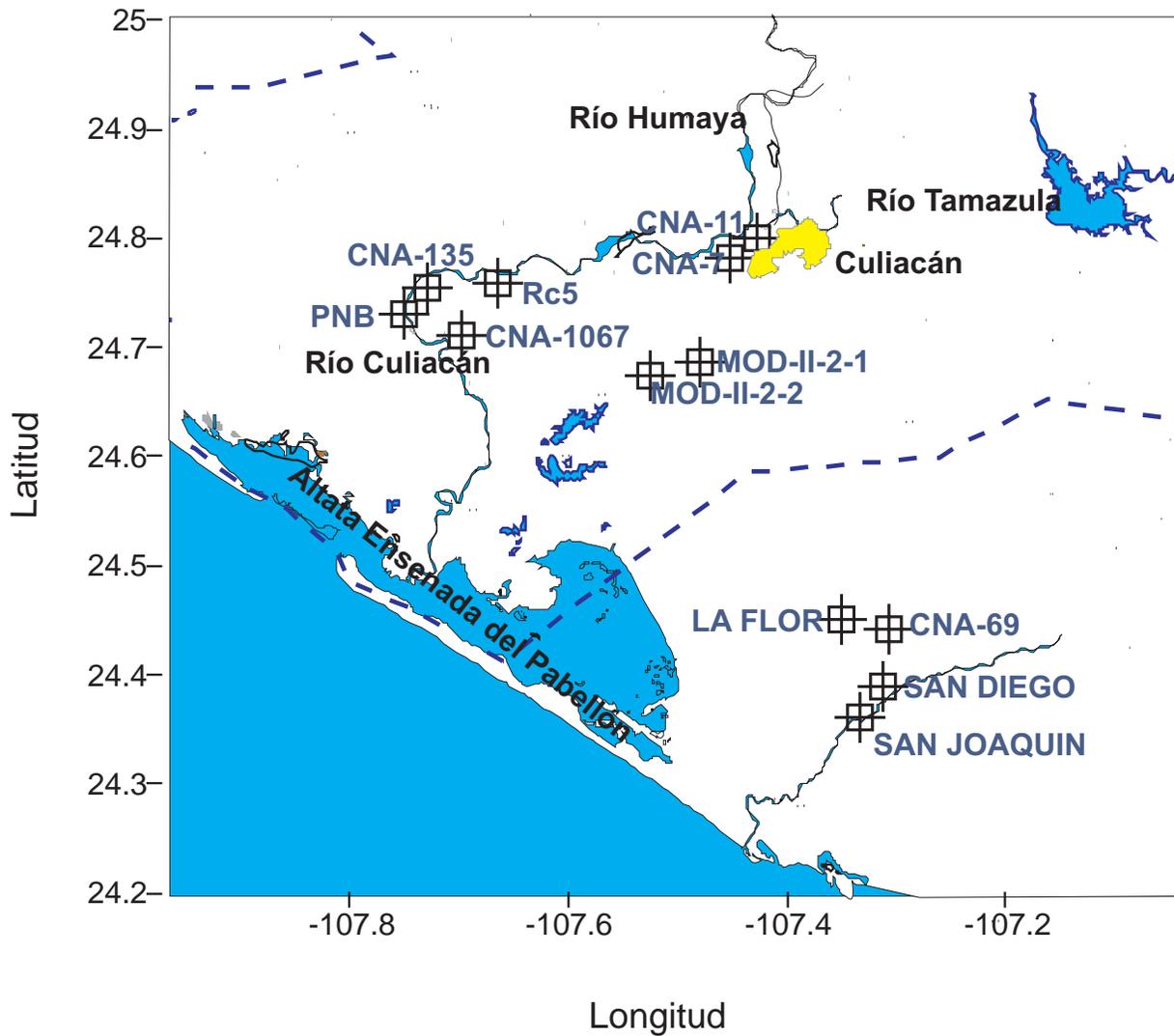


Figura 2. Localización de los 12 puntos de muestreo de los pozos de extracción localizados en la cuenca hidrológica del río Culiacán (CNA7, CNA11, CNA-135, CNA-RC5, CNA-1067, P.N. Buena, La Flor, Sn. Diego,

Tabla 3. Estaciones de muestreo dentro del sistema AEP.

		Localización			
		Latitud (N)	Longitud (W)	Distancia* (km)	n
<b>L. Chiricahueto</b>	Chi A	24°36´4.0	107° 19´13.7	0	3
	Chi B	24° 34´43.2	107° 29´52.1	3	3
	Chi C	24° 33´41.0	107° 30´2.0	5	3
	Chi D	24° 31´36.43	107° 31´52.0	10	3
<b>Ensenada del Pabellón *</b>	Las Arenitas (1)	24° 23.578	107°35.116	15.5	4
	Las Iguanas (2)	24° 25.063	107° 38.199	14.0	4
	Las Ventanas (3)	24° 28.169	107° 34.657	10.98	4
	El Brinco (4)	24 30.580	107° 36.517	8.42	4
	El Esterón (5)	24°30.997	107° 36.814	6.80	2
<b>Bahía de Altata y Golfo de California *</b>	B.A.	24° 31´41.0	107° 47´42.1	33	2
	G.C.	24° 29´46.5	107° 50´30.3	39	1

\* Distancias con respecto a la boca entre EP y Chiricahueto; B.A: Bahía de Altata; G.C. Golfo de California.

Para análisis fisicoquímicos se tomaron muestras en botellas de polietileno de alta densidad de boca ancha de 500 mL. Estas botellas fueron previamente lavadas con jabón libre de fosfato y enjuagadas con agua desionizada y después con agua tipo MilliQ. Para el análisis de nitrógeno se recolectaron muestras en botellas de polietileno de 500-1000 mL de boca angosta lavadas previamente como a continuación se describe. Se lavaron con jabón libre de fosfatos, enjuagado con agua corriente para eliminar el exceso de jabón, y enjuagado tres veces con agua MilliQ. Posteriormente se introducen a un baño de HCl 2 M durante 3 días y al final se hizo un triple enjuague con agua MilliQ.

### 5.2.3. Procesamiento de muestras

Las muestras recolectadas fueron inmediatamente rotuladas, colocadas en hieleras a baja temperatura y transportadas al laboratorio. Una vez en el laboratorio las muestras fueron inmediatamente filtradas a través de filtros

Whatman GF/F de 0.45  $\mu\text{m}$  previamente calcinados (500°C por 4 horas) y tarados a peso constante, empleando una bomba de vacío (Sargent Welch Scientific Co., Mod. No. 1400). La filtración se realizó hasta llegar a la saturación del filtro, se enjuagó con agua MilliQ agua para eliminar sales y finalmente se secó en una estufa a 60°C durante 72 horas o hasta peso constante.

Del agua filtrada se tomó una alícuota de 100-125 mL para el análisis de nitrógeno inorgánico disuelto en sus formas amonio, nitratos y nitritos, nitrógeno total (y por diferencia nitrógeno orgánico). Las alícuotas fueron congeladas a -18°C hasta su análisis.

### **5.3. Análisis químicos**

#### **5.3.1. Parámetros físico-químicos**

Los sólidos suspendidos totales (SST, en  $\text{mg L}^{-1}$ ) se determinaron por diferencia entre el peso inicial y el peso final. El resultado fue dividido entre el volumen de la muestra filtrada (APHA, 1989). El pH se midió con un potenciómetro marca Titro Line Schott previamente calibrado con solución amortiguadora 4.0 $\pm$ 0.10 y 7 $\pm$ 0.10. Los sólidos totales disueltos (STD) fueron determinados con un equipo para la conductividad eléctrica marca Oakton, previamente calibrado con una solución patrón de 66.3 ppm (100  $\mu\text{S}$ ). La alcalinidad total en muestras del sistema lagunar se determinó mediante la técnica de Culberson et al. (1946), la cual consiste en la acidificación de 100 ml agua de mar o salobre con 30 ml de HCl 0.01N y midiendo el pH final de la muestra se determina la alcalinidad mediante la siguiente ecuación:

$$\text{A.T.} = (1000/V_s) \cdot (V \cdot N) - (1000/V_s) \cdot (V_s + V) \cdot (a_H/f_H)$$

donde A.T. = Alcalinidad total (meq/l);  $V_s$  = volumen de la muestra en ml;  $V$  = volumen del HCl;  $N$  = normalidad del HCl;  $a_H = 10^{-\text{pH}}$ ;  $f_H = 0.741 \pm 0.005$ .

Las muestras de agua subterráneas y los efluentes, se titularon con HCl 0.01 N y dos indicadores ácido-base (Fenolftaleína 0.25% y Azul de bromofenol 0.04%) (APHA, 1989).

Para la determinación de la salinidad de las muestras tomadas en AEP y del Golfo de California, primero se determinó la clorinidad por medio de la titulación de Knudsen con nitrato de plata 0.1 N y posteriormente se realizaron los cálculos para determinar la salinidad mediante la ecuación  $\text{Salinidad (ups)} = 1.80655 \times \text{Clorinidad}$  (Cox et al., 1967; Rosales-Hoz, 1979).

### **5.3.2. Determinación del N total y sus especies**

La concentración de amonio en las muestras filtradas se determinó mediante la reacción con fenol e hipoclorito para producir el azul de indofenol, cuyo valor de absorbancia se lee en el espectrofotómetro a 640 nm (Solórzano, 1969). Los nitritos se determinaron mediante el método de colorimetría descrito en Strickland y Parsons (1972), donde los nitritos de la muestra reaccionan con el reactivo sulfanilamida y N-1 naftil-etilendiamina, la cual forma un azo compuesto cuya absorbancia es de 543 nm en el espectrofotómetro (Bendschneider y Robinson, 1952). Los nitratos se determinaron mediante la reducción cuantitativa de nitratos a nitritos utilizando una columna de cadmio, en presencia de cloruro de amonio el cual produce un efecto buffer en la disolución y forma un complejo con el cadmio (Strickland y Parsons, 1972). La suma del amonio, nitritos y nitratos corresponde al nitrógeno inorgánico disuelto (NID).

La determinación de nitrógeno total se realizó tanto en las muestras de agua filtradas como sin filtrar (agua de pozo y agua de EP, respectivamente), donde los compuestos orgánicos se oxidan a nitratos bajo presión con persulfato de potasio en una solución alcalina. Después de la oxidación, los nitratos se reducen a nitritos con una columna de cadmio y finalmente se determinan por medio de colorimetría, como se describe para la determinación de nitritos en Grasshoff et al. (1983). El nitrógeno orgánico disuelto (NOD) se obtuvo mediante la diferencia del resultado

del nitrógeno total de muestras filtradas y el NID. El nitrógeno particulado se determinó por combustión en un analizador elemental Carlo Erba a partir del material colectado en los filtro GFF utilizados previamente para la determinación de los SST.

#### **5.4. Técnicas de difusión**

La determinación de las proporciones isotópicas de  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  y  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ , se basa en la conversión de  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NH}_3^-$  bajo condiciones alcalinas y se logra a través de procesos relativamente simples como la extracción de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  de la muestra, su conversión a nitrógeno gas y determinación de la proporción isotópica del nitrógeno usando un espectrómetro de masas. Dependiendo de las concentraciones de nitrato y amonio de la muestra (concentración mínima de 5  $\mu\text{M}$ ), se elige el que domine en concentración para realizar la técnica de difusión adecuada (Sigman et al., 1997; Holmes et al., 1998).

Al haber determinado la concentración de  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  de las respectivas muestras, se elaboraron “trampas” para el amonio, los cuales están constituidos por filtros de difusión (“sandwich”) que se elaboraron de la siguiente manera; (a). en el área donde se trabajó se colocó papel aluminio sobre toallas de papel. El papel aluminio se limpió con etanol; (b). Se quemaron discos GF/D de 1 cm de diámetro (Whatman No. 1823010) a 400 °C por 4 horas ó más; (c) el disco GF/D de teflón se acidificó con 20  $\mu\text{L}$  de sulfato ácido de potasio 2M ( $\text{KH}_2\text{SO}_4$ ) y se colocó sobre un membrana de teflón de 2.5 cm de diámetro y de 10  $\mu\text{m}$  de tamaño del poro (Millipore LCWP 02500); (d). Se colocó una segunda membrana de teflón sobre el disco GF/D; (e) se sellaron las dos membranas de teflón al presionarlas con un vial de vidrio de aproximadamente 2 cm de diámetro.

##### **5.4.1. Difusión de nitratos ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ )**

Después de elaborar los discos de difusión, se llevó a cabo el protocolo para realizar la extracción de nitratos o la difusión de amonio. La muestra con la que se va a trabajar para difusión de nitratos debe tener una concentración mínima de 5

$\mu\text{M}$ . Si es necesario se le agrega la cantidad de sal necesaria para elevar la salinidad a mínimo 35 ups, en caso de ser muestras de agua dulce se agregan 50 g de NaCl por litro de muestra. Se añaden 300 mg de óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) previamente quemado en la mufla ( $500^\circ\text{C}$ , 4 horas) por cada 100 ml de muestra. Posteriormente, la muestra se evapora a un volumen final entre el 15-25% del volumen inicial, esto con el fin de eliminar el amonio presente y para concentrar los nitratos. El volumen remanente se trasfiere a un recipiente de polietileno de alta densidad de 250 ml de cierre hermético y se afora a 250 ml con agua MilliQ. Se le colocó la trampa de amonio acidificado y posteriormente se le agregó la aleación de Devarda's, una aleación de cadmio, cobre y zinc (75 mg por cada 100 ml de volumen inicial). Finalmente las muestras se incuban a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  manteniendo una agitación a 120 revoluciones por minuto (rpm) durante 2 semanas. Transcurrido el tiempo de agitación se retiran los filtros, se enjuagaron con agua MilliQ y se colocaron en un desecador con vapores de HCl concentrado por 4 horas. Transcurrido este tiempo los filtros se colocaron en viales de plástico cerrados herméticamente.

Para este método de extracción se prepararon estándares de nitrato de potasio con concentraciones similares a las de las muestras analizadas. Para esto se usó nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ; Merck, No. Lote M-29093). Según Sigman et al (1997), este método da un resultado altamente reproducible de completa recuperación de nitratos y una desviación estándar para el análisis isotópico de  $<0.2\%$ .

#### **5.4.2. Difusión de amonio ( $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ )**

Este protocolo de difusión de  $\text{NH}_4^+$  es similar al anterior, excepto la evaporación y la adición de la aleación de Devarda's. A las muestras que se les realizó la difusión de amonio se les ajustó a una salinidad mínima de 35 ups. Para muestras de aguas subterráneas, efluentes y de lagunas estuarinas de salinidad intermedia fue necesario la adición de NaCl grado reactivo para alcanzar la salinidad de 35 ups. Se colocó la trampa de amonio dentro de la botella de difusión (botella de incubación de vidrio de 1 L con cierre hermético), se le agregan 3 g de MgO por

litro, se tapó inmediatamente y se incubó a 40 °C con agitación continua (120 rpm) durante 2 semanas. Después de la incubación, se removió el filtro de la botella de difusión y se le dio el mismo tratamiento que al filtro para la extracción de nitratos. Para este método de extracción se prepararon estándares partir de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; J.T. Baker, No. Lote A41C61), con concentraciones similares a las de las muestras analizadas.

### **5.5. Preparación de muestras y análisis de la composición isotópica**

Del material particulado de los filtros GF/F, se tomó una alícuota molida por muestra y se colocaron en viales de plástico previamente lavados con HCl 2M, los cuales a su vez fueron colocados en un desecador ambientado con HCl concentrado para eliminar los carbonatos (durante 4 h, a temperatura ambiente). Esto es esencial en el análisis de la composición isotópica del C orgánico. De las muestras molidas, descarbonatadas, secas y homogenizadas se tomó una alícuota por muestra de entre 10 y 20 mg y se empacaron en pequeños viales de estaño 6x4 mm y se colocaron en charolas rotuladas. Los filtros GF/D de difusión son empacados íntegros en viales un poco más grandes 9x5 mm. Las muestras empacadas se sellaron con papel parafilm y se verificó que no se salieran de los compartimientos de las charolas.

Con el fin de calcular el fraccionamiento ocurrido durante el proceso global de difusión, junto con los filtros GF/D de las muestras y estándares, se empacaron replicas de 1 mg de  $\text{KNO}_3$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para análisis isotópico. El fraccionamiento ( $\Delta_{\text{difusión}}$ ) está basado en una simple diferencia entre la relación isotópica original de la sal y la relación resultante en el estándar después de la difusión.

Todas las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Isotopía Estable de la Universidad de California en Davis, Ca. A todas estas muestras se les determinó el contenido de C y N en un analizador elemental Carlo Erba y las proporciones isotópicas se determinaron en un analizador de isótopos estables Europea Scientific ANCA-NT 20-20 con un módulo de preparación sólido/líquido (PDZ

Europa, Crewz, UK). El carbono es analizado como CO<sub>2</sub> y el nitrógeno como N<sub>2</sub> (Macko, 1981). Las precisiones analíticas son pequeñas, en relación a los valores que se encuentran en los sistemas naturales. La precisión analítica fue de 0.2‰ tanto para N como para C, estimada de los estándares analizados junto con las muestras. Las proporciones <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N y <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C son relativos al N<sub>2</sub> atmosférico y carbonatos en el mineral Pee Dee Belemnita (PDB), respectivamente.

Los pasos básicos para la medición de los isótopos estables en el espectrómetro de masas son los siguientes (Barrie y Prosser, 1996): (1) preparación de la muestra, lo cual implica la producción de gas puro únicamente del compuesto o elemento de interés; (2) purificación criogénica o cromatográfica del gas; (3) introducción del gas en el espectrómetro de masas; (4) ionización para producir especies positivamente cargadas; (4) aceleración y dispersión de diferentes masas en un campo magnético a través de una deflexión; (6). Impacto y detección de masas sobre diferentes recolectores; (7) medición de las proporciones de los isótopos en el gas ionizado a través de un amplificador y registrador.

Las proporciones de <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N así como de <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C se calcularon mediante la ecuación de Rayleigh (en Kendall y Caldwell, 1998):

$$\delta^{15}\text{N} \text{ ó } \delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = [(R_{\text{muestra}} / R_{\text{referencia}}) - 1] \times 1000$$

donde R = a las proporciones de <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N o <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, en la muestra y en el material de referencia, respectivamente. La letra griega delta (δ), es usada para indicar el valor resultante de la fórmula. Los resultados para las muestras sólidas se expresan simplemente como δ<sup>15</sup>N y δ<sup>13</sup>C, mientras que para nitratos y amonio de las difusiones se expresaron como δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y δ<sup>15</sup>N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, respectivamente.

## 6. RESULTADOS

Las fuentes de nitrógeno (N-fuente) que recibe el sistema AEP que fueron identificadas y estudiadas en este trabajo, incluyeron N-fertilizantes, N-urbanos de desechos domésticos, N-acuacultura de efluentes de granjas dedicadas al cultivo de camarón en la región, N-ganadería de la crianza de diferentes clases de ganado, y N-avícola de una planta procesadora de pollos localizada en la Cd. de Culiacán (Fig. 3). La Tabla 4 muestra un resumen estadístico de las características físicas y químicas de cada uno de los efluentes estudiados: físicas (SST), la composición química del N (NT, NID como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  [+ $\text{NO}_2^-$ ], y NOD, la composición química del material particulado (COP y NOP y sus relaciones atómicas C/N), la composición isotópica del C y N en el material orgánico particulado ( $\delta^{15}\text{N}$ -MOP y  $\delta^{13}\text{C}$ -MOP) y la del N disuelto, como amonio y/o nitratos ( $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NH}_4^+$  y  $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NO}_3^-$ ).

### 6.1. Efluentes

#### 6.1.2. Caracterización físico-química

La carga de sólidos suspendidos totales osciló desde cerca de 13.4 hasta 350 mg  $\text{L}^{-1}$ , siendo las de menor concentración los efluentes de la camaronicultura y los de las aves las de mayor.

#### 6.1.3. Nitrógeno: especies y disponibilidad

Las concentraciones de nitrógeno total (NT) en los diferentes efluentes presentaron un rango de 602.1 a 2200.4  $\mu\text{M}$ , con mínimos valores para los efluentes de granja acuícola y máximos para el rastro de aves, respectivamente. El efluente doméstico también presentó un valor alto de NT (1709.3  $\mu\text{M}$ ), mientras que los efluentes de la agricultura y ganadería presentaron concentraciones comparables a las de la camaronicultura (700-715  $\mu\text{M}$ ).

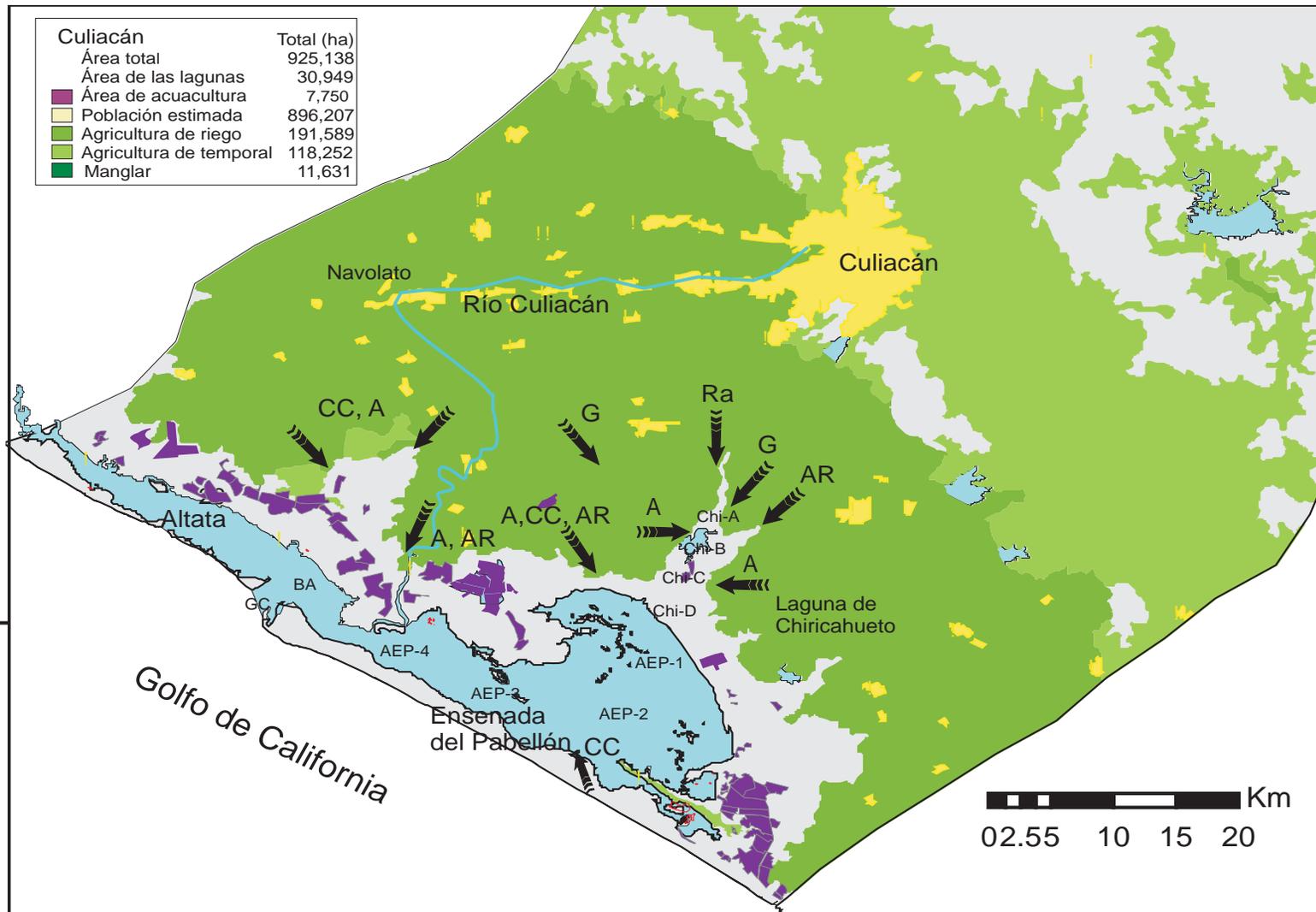


Figura 3. Sitios de descarga hacia la Laguna Chirichahueto y a Altata Ensenada del Pabellón, de las diferentes actividades económicas que se llevan a cabo en el valle agrícola de Culiacán: ( A) agricultura, (AR) aguas residuales, (CC) cultivo de camarón, (G) ganadería y (Ra) rastro de aves.

El nitrógeno inorgánico disuelto (NID) [ $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^- (+\text{NO}_2^-)$ ] representó entre el 40 y el 65% del NT en los diferentes efluentes. Las concentraciones oscilaron de  $165.7 \pm 70.0$  a  $807.1 \pm 78.6$   $\mu\text{M}$ . La mayoría de los efluentes estuvo dominado por el amonio, a excepción de los drenes agrícolas y ganaderos donde los nitratos fueron la especie dominante. El valor mínimo y máximo de amonio fue de  $17.1 \pm 10.7$   $\mu\text{M}$  y  $807.1 \pm 78.6$   $\mu\text{M}$  para los efluentes agrícolas y rastro de aves, respectivamente. Los desechos domésticos también mostraron altos niveles de amonio ( $700 \pm 165$   $\mu\text{M}$ ). En los efluentes de la ganadería y camaronicultura el amonio promedio fue de  $200 \pm 5$  y  $145 \pm 64.3$   $\mu\text{M}$ , respectivamente. Los nitratos en los efluentes agrícolas promediaron  $436 \pm 65.7$   $\mu\text{M}$ , siendo la especie dominante, mientras que en los efluentes avícolas fueron de solo  $0.4 \pm 0.1$   $\mu\text{M}$ . En los demás efluentes de ganadería, camaronicultura y domésticos los niveles fueron  $87.9 \pm 19.3$ ,  $20.7 \pm 7.1$ ,  $8.6 \pm 2.1$ , respectivamente.

El valor más bajo del nitrógeno orgánico disuelto (NOD) fue determinado en los efluentes agrícolas ( $243 \pm 22.9$   $\mu\text{M}$ ), mientras que la mayor concentración fue determinada en el efluente del rastro de aves ( $1200 \pm 232$   $\mu\text{M}$ ). El efluente doméstico presentó también una alta carga de NOD ( $979 \pm 221$   $\mu\text{M}$ ), seguido de la ganadería y la camaronicultura con una concentración comparable de  $\sim 400$   $\mu\text{M}$ .

De los efluentes muestreados, el del rastro de aves fue el que presentó mayor concentración de nitrógeno orgánico particulado (NOP) ( $193 \pm 43$   $\mu\text{M}$ ), en tanto que el valor más bajo se determinó en los efluentes agrícolas ( $2.1 \pm 2.0$   $\mu\text{M}$ ). En los efluentes de la camaronicultura, de desechos domésticos y de ganadería la concentración de NOP fueron comparables entre sí ( $28.6 \pm 10.7$ ,  $22.1 \pm 12.1$  y  $19.3 \pm 2.1$   $\mu\text{M}$ , respectivamente). Para los efluentes domésticos, rastro de aves, ganadería y camaronicultura, el NOD representó más del 50% del NT. Para los efluentes de la agricultura el NOD representó el 35%. El NOP representó menos del 10% del NT en todos los efluentes (Fig. 4).

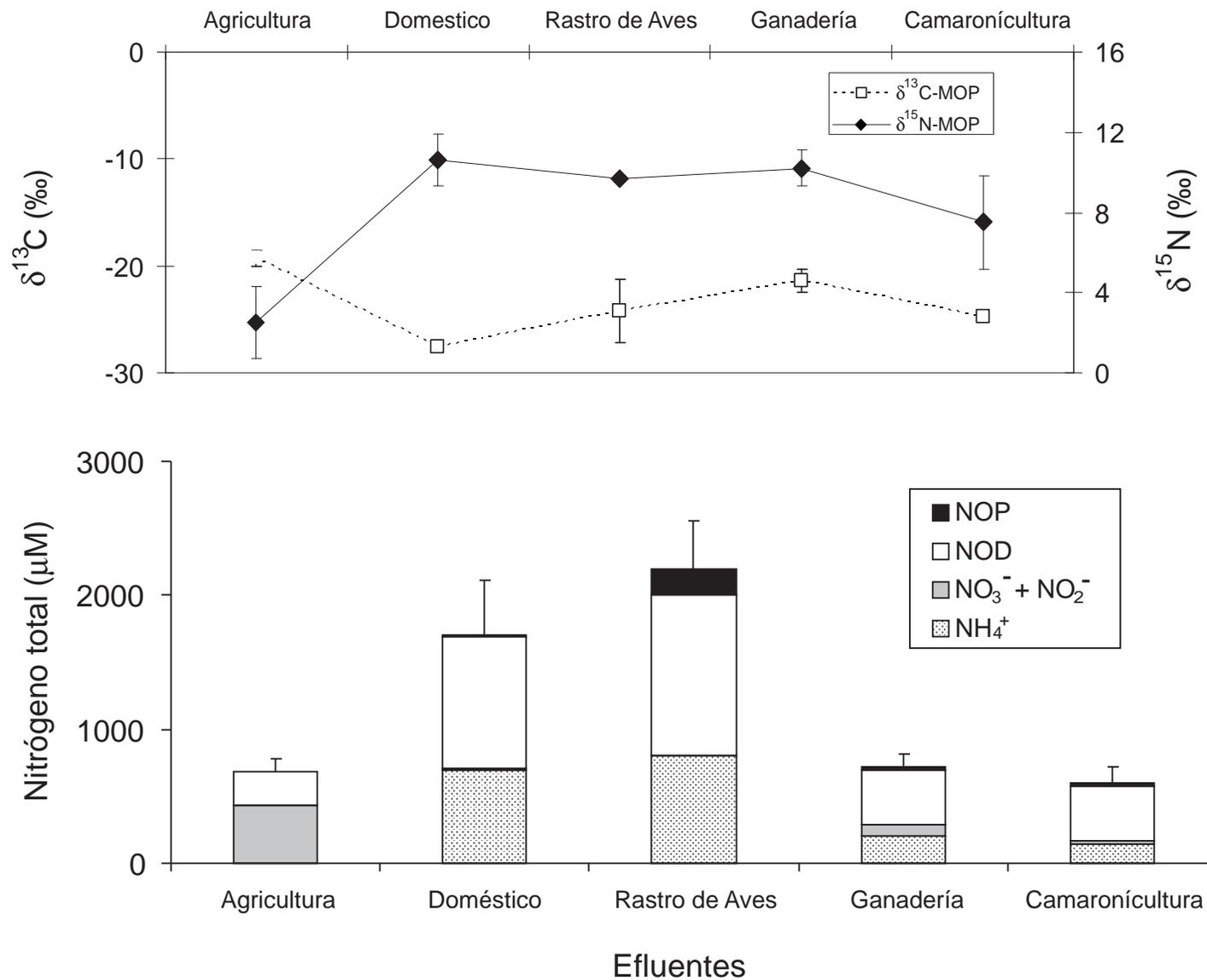


Figura 4. Nitrogeno total y sus especies, y composición isotópica del N dominante y en el material orgánico particulado de los diferentes efluentes descargando en el sistema Altata Ensenada del Pabellón.

Los resultados de las concentraciones de carbono orgánico particulado (COP) y la relación atómica C/N entre efluentes muestreados también son presentados en la Tabla 4. Los valores de COP oscilaron desde niveles tan bajos como  $12.49 \pm 3.3 \mu\text{M}$  a valores promedios de  $1,898 \pm 321 \mu\text{M}$  para los efluentes de la agricultura y rastro de aves, respectivamente. La concentración de COP de los efluentes domésticos, de ganadería y camaronicultura promediaron  $139 \pm 24$ ,  $214 \pm 15$  y  $275 \pm 45 \mu\text{M}$ , respectivamente. Las relaciones C/N fueron desde 5.8 a 6.3 para la agricultura y desechos domésticos, 9.6 a 11.1 para el resto de los efluentes.

#### **6.1.4. Caracterización isotópica de los efluentes**

Los resultados de los análisis isotópicos del NID y del material orgánico particulado en los efluentes se presentan en la Tabla 4. Basados en el análisis isotópico de la forma química del NID más abundante en los diferentes efluentes, se determinó el  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  a las muestras tomadas en los efluentes domésticos, de rastro de aves y de la camaronicultura ( $16.0 \pm 0.30$ ,  $13.0 \pm 0.9$ , y  $7.0 \pm 1.0\text{‰}$ , respectivamente) y  $\delta^{15}\text{N-NO}_3$  para los efluentes de la agricultura y ganadería ( $2.10 \pm 0.70$  y  $11.60 \pm 1.0\text{‰}$ ).

El  $\delta^{15}\text{N-MOP}$  de los efluentes promedió de  $2.5 \pm 1.3$  a  $10.60 \pm 0.1\text{‰}$ . Las composiciones isotópicas más empobrecidas en el isótopo pesado corresponden a los efluentes agrícolas y a las más enriquecidas a los desechos domésticos. Los valores observados en los efluentes de rastro de aves, ganadería y camaronicultura fueron  $9.70 \pm 0.90$ ,  $10.20 \pm 2.30$  y  $7.50 \pm 1.80\text{‰}$ , respectivamente. Por otro lado, el  $\delta^{13}\text{C-MOP}$  varió de  $-27.6 \pm 0.6$  a  $-19.30 \pm 0.3\text{‰}$ , con empobrecimientos y enriquecimientos relativos para efluentes domésticos y agrícolas, respectivamente. Los valores de  $\delta^{13}\text{C-MOP}$  que mostraron los efluentes del rastro de aves, ganadería y camaronicultura fueron  $-24.2 \pm 1.1$ ,  $-21.4 \pm 0.3$  y  $-24.7 \pm 0.7\text{‰}$ , respectivamente.

Tabla 4. Caracterización física, química e isotópica de los efluentes de nitrógeno que recibe el sistema lagunar Altata Ensenada del Pabellón (SST en mg L<sup>-1</sup> y nutrientes en μM).

Variables	Agricultura (n=6)	Doméstico (n=3)	Rastro de Aves (n=3)	Ganadería (n=6)	Camaronicultura (n=6)
SST	104±21	142±44	352±145	45±2	13±6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	17.1±11	700±165	807±79	200±53	145±64
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (+ NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	436±66	9±2	0.4±0.1	89±19	21±7
NID	450±71	711±172	807±79	288±71	166±71
NOD	243±23	979±221	1200±232	408±31	408±31
NOP	2.1±2	22±12	1949±43	19±2	29±11
NT	698±101	1709±401	2201±354	715.1	602±113
COP	13±3	139±24	1898±321	215±15	276±45
C/N en MOP	5.8±0.3	6.3±1	10±1	11±1	10±2
δ <sup>13</sup> C-MOP	-19.3±0.3	-27.6±0.6	-24±1	-21±0.3	-24±1
δ <sup>15</sup> N-MOP	2.5±1	10.6±0.1	10±1	10±2	7.5±2
δ <sup>15</sup> N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	—	16.1±0.3	13±1	—	7±1
δ <sup>15</sup> N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.1±1	—	—	12±1	—

— No determinado

## **6.2. Aguas subterráneas**

### **6.2.1 Caracterización físico-química**

El pH osciló desde 6.4 a 8.6 (Tabla 5). Todos los valores de pH están dentro del rango registrado para aguas subterráneas y dentro del valor permisible de la NOM-127-SSA1-1994, establecido entre 6.5 y 8.5. Se observó una variación en los valores de pH respecto a la época climática. En secas cálidas se obtuvieron los valores más bajos, y los de mayor variación en la escala (6.4 a 8.0). Las aguas recolectadas en secas frías presentaron un valor entre 7 y 7.6. Las muestras recolectadas al inicio de las lluvias y en lluvias propiamente tuvieron valores de pH significativamente mayores a los de secas en un rango desde 7.6 a 8.6. La estación Mod II-2-2 tuvo un valor de pH mas bajo con 6.4 en la época de secas cálidas, mientras que el mayor valor se determinó en la estación CNA-69 al inicio de lluvias 2005 (pH=8.6).

La carga de SDT en las muestras de aguas subterráneas analizadas varió desde 134 a 3430 mg L<sup>-1</sup> (Tabla 6). El mayor porcentaje de las muestras oscilaron entre 200-400 ppm (65% del total). Los pozos de los módulos de riego fueron los únicos que tuvieron valores por encima de 1000 ppm, considerado como límite máximo permisible por la Norma Oficial Mexicana para agua de uso y consumo humano (NOM-127-SSA1-1994). Estos pozos se encuentran a menos de 500m de la laguna de Chiricahueto, por lo que es evidente que esta ocurriendo algo de intrusión salina. Las concentraciones más bajas se determinaron en el pozo San Joaquín en las diferentes épocas de muestreo (134 a 183 ppm). Las muestras recolectadas en época de secas cálidas fueron las que en promedio (722±956 ppm) mostraron los niveles más altos de sólidos disueltos totales. Las de lluvias oscilaron entre 405 y 441 ppm.

Tabla 5. Valores de pH observados en las aguas de pozo en las diferentes épocas de muestreos.

	<b>Uso</b>	<b>Inicio lluvias 2005</b>	<b>Lluvias 2005</b>	<b>Secas frías 2006</b>	<b>Secas cálidas 2006</b>
CNA-7	urb/dom	8.1	8.2	7.3	7.0
CNA-11	urb/dom	7.9	-	7.1	-
CNA 135	urb/dom	8.1	8.5	7.4	6.9
CNA-RC5	urb/dom	8.3	-	7.5	7.5
CNA 1067	rur/dom	8.1	7.8	-	-
P. N. Buena	rur/dom	8.3	7.9	7.6	7.1
La Flor	rur/dom	8.3	8.2	7.2	8.0
Sn. Diego	rur/dom	7.9	8.1	7.3	7.0
Sn. Joaquín	rur/dom	8.2	8.1	7.2	6.8
CNA-69	rur/dom	8.6	8.2	7.2	7.8
Mod. II-2-1	rur/agr	8.1	-	7.1	6.5
Mod. II-2-2	rur/agr	7.6	7.9	7.0	6.4
	Promedio	8.1±0.2	8.1±0.2	7.3±0.2	7.1±0.5

Tabla 6. SDT ( $\text{mg L}^{-1}$ ) observados en las aguas de pozos durante las diferentes épocas de muestreo.

	<b>Uso</b>	<b>Inicio lluvias 2005</b>	<b>Lluvias 2005</b>	<b>Secas frías 2006</b>	<b>Secas cálidas 2006</b>
CNA-7	urb/dom	352	276	422	325
CNA-11	urb/dom	293	-	443	-
CNA 135 p	urb/dom	240	252	350	319
CNA-RC5	urb/dom	323	-	366	362
CNA 1067	rur/dom	681	564	-	-
P. N. Buena	rur/dom	209	253	325	230
La Flor	rur/dom	234	391	450	282
Sn. Diego	rur/dom	199	194	289	218
Sn. Joaquín	rur/dom	134	183	206	140
CNA-69	rur/dom	321	249	254	260
Mod. II-2-1	rur/agr	666	-	1410	1070
Mod. II-2-2	rur/agr	1310	2100	3430	1690

- no determinados

La alcalinidad total también fue muy variable entre estaciones en las diferentes épocas e muestreo, oscilando entre 5.1 y 67.7 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> (Tabla 7). Las concentraciones menores se encontraron en secas frías (9.5 a 531.3 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>) y las mayores en inicio lluvias y secas cálidas (13.6 a 67.7 y 5.1 a 59.2 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, respectivamente).

La Tabla 8 muestra un resumen promediado de las variables fisicoquímicos estudiadas en las muestras de los pozos de agua en las diferentes épocas climáticas consideradas en el estudio. El pH medido en lluvias y lluvias 2005 mostró valores promedio ligeramente más altos que en secas frías y secas cálidas 2006. En cuanto a los sólidos disueltos totales, en secas frías se observó el valor promedió más alto con respecto a las otras épocas. En secas cálidas 2006 se observó el valor promedio más alto de salinidad, mientras que las demás épocas fueron similares entre sí. La A.T. promedió el valor más bajo en secas frías 2006, con respecto de las demás épocas.

Tabla 7. Alcalinidad total (mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>) determinados en las aguas de pozos durante las diferentes épocas de muestreo.

	Uso	Inicio lluvias 2005	Lluvias 2005	Secas frías 2006	Secas cálidas 2006
CNA-7	urb/dom	42.3	30.4	21.1	53.0
CNA-11	urb/dom	13.6	-	10.7	-
CNA 135	urb/dom	27.8	22.7	13.9	45.9
CNA-RC5	urb/dom	55.5	47.2	31.3	59.26
CNA 1067	rur/dom	42.1	48.7	-	-
P. N. Buena	rur/dom	67.7	32.3	19.7	12.2
La Flor	rur/dom	30.3	-	11.7	5.1
Sn. Diego	rur/dom	31.1	23.8	14.7	41.8
Sn. Joaquín	rur/dom	-	25.2	9.5	36.7
CNA-69	rur/dom	42.8	-	10.8	20.4
Mod. II-2-1	rur/agr	41.8	-	13.2	51.0
Mod. II-2-2	rur/agr	11.4	23.74	-	38.8

Tabla 8. Valores promedio de pH, SDT ( $\text{mg L}^{-1}$ ), salinidad (ups) y alcalinidad total ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ) observados en las aguas de pozo durante las diferentes épocas de muestreo.

	pH	SDT	A.T.
Inicio lluvias 2005	8±0.2	414±331	37±16
Lluvias 2005	8±0.2	496±613	32±10
Secas frías 2006	7±0.2	722±956	16±6
Secas cálidas 2006	7±1	489±496	36±17

### 6.2.2. Nitrógeno: especies y disponibilidad

Los valores promedio de NT observados entre los pozos de diferente uso fueron de 520  $\mu\text{M}$ , 750±196 y 500.7±68.4  $\mu\text{M}$ , para las épocas de lluvias, secas frías y cálidas, respectivamente en los pozos de uso Rur/Agr. En los pozos de uso Urb/Dom y Rur/Dom, los valores promedio más altos de NT se determinaron durante las épocas secas frías 2006 y secas cálidas 2006, donde las concentraciones fueron 306.9±295.1  $\mu\text{M}$  y 222.6±305.7  $\mu\text{M}$ , respectivamente. El intervalo de concentraciones determinadas para ambos tipos de pozo fueron de 61.4  $\mu\text{M}$  a 306.9±295.1  $\mu\text{M}$  y de 90.3±40.9 a 222.0±304.3  $\mu\text{M}$ , respectivamente. No se observaron patrones de concentración entre los diferentes tipos de pozos durante las diferentes épocas de muestreo (Fig. 5).

En las diferentes épocas de muestreo, tanto el NID como el NOD, fue variable en los diferentes tipos de pozo. Aún así, del NT determinado en los pozos de uso Urb/Dom, Rur/Dom y Rur/Agr el NID representó de 53.3 a 98.2 %, de 50.1 a 100% y de 79.7 a 95.8 %, respectivamente, mientras que el NOD representó el porcentaje restante.

La concentración total de nitrógeno inorgánico disuelto (NID) oscilaron entre 50.9 y 910  $\mu\text{M}$ . El nitrato representó la especie dominante con un 96.7% del NID, seguido del amonio con 2.9%. Es evidente un incremento en la concentración de NID

desde la época de secas calidas (mayo-junio) pasando por lluvias (agosto-septiembre) hasta secas frías (noviembre-febrero). Los valores promedio más altos de NID en todas las épocas de muestreo, se observaron en los pozos de uso Agr/Rur, con un rango de valores promedio de de  $425.2 \pm 63.3$  a  $718.3 \pm 187.4$   $\mu\text{M}$ , correspondientes a las épocas de secas cálidas y secas frías, respectivamente. El rango de valores de NID de los pozos de uso Urb/Dom fue de  $62.6 \pm 54.7$  a  $217.1 \pm 214.6$  y para Rur/Dom de  $61.1 \pm 50.5$  a  $196.4 \pm 309.3$   $\mu\text{M}$  en las épocas de lluvias y secas frías, respectivamente (Fig. 5).

Las concentraciones de amonio encontradas en las muestras de agua subterráneas a lo largo de los cuatro muestreos oscilaron entre 1.2 a 23.6  $\mu\text{M}$ . Al realizar un análisis comparativo de las concentraciones de amonio en los pozos muestreados según la fecha de muestreo, uso y localización, se observan diferentes tendencias que a continuación se describen. El período de máximos corresponde a la época de secas cálidas para los tres tipos de pozos (Urb/Dom  $9.9 \pm 1.7$ , Rur/Dom  $9.3 \pm 4.5$  y Agr/Rur  $11.0 \pm 3.2$   $\mu\text{M}$ ). En tanto que el período de mínimos corresponde a la época de secas frías 2005, con valores de amonio cercanos o por debajo del límite de detección ( $< 0.1$   $\mu\text{M}$ ). En el período de lluvias los valores promedio fueron similares entre los pozos de uso Urb/Dom ( $3.6 \pm 0.7$   $\mu\text{M}$ ) y Rur/Dom ( $3.2 \pm 0.6$ ), mientras que en la época secas frías se observaron valores promedio similares entre los pozos de uso Rur/Dom ( $4.2 \pm 0.9$   $\mu\text{M}$ ) y Rur/Agr ( $4.9 \pm 0.5$   $\mu\text{M}$ ) (Fig. 6).

Las concentraciones de nitritos oscilaron desde valores no detectables ( $< 0.01$   $\mu\text{M}$ ) hasta 3.2  $\mu\text{M}$ . Los mayores niveles se encontraron en el muestreo correspondiente a la época de inicio de lluvia 2005 y los más bajos en la época de secas frías 2006. Debido a sus bajas concentraciones, estos son considerados juntamente con los nitratos. Los niveles de nitratos oscilaron desde 1.7 a 846  $\mu\text{M}$  (Tabla 9). Comparativamente, los niveles mínimos se encontraron en la época de lluvias con un rango de 2.29 a 613  $\mu\text{M}$ . Las máximas concentraciones correspondieron a las

muestras de la época de secas frías con un mínimo de 1.7  $\mu\text{M}$  y máximos de 846  $\mu\text{M}$ . De acuerdo con el uso del pozo, los mayores niveles de nitratos fueron los de la zona rural para uso agrícola (541.4 $\pm$ 187.6, 613.8, 713.2 $\pm$ 187.8 y 413.2 $\pm$ 61.0  $\mu\text{M}$ , de las épocas Inicio de lluvias 2005, lluvias 2005, secas frías 2006 y secas cálidas 2006, respectivamente). En tanto que los de uso doméstico ya sea en zona urbana o rural no muestran diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) (Fig. 7). La Tabla 9 resume los valores de las especies de nitrógeno y disponibilidad en los diferentes tipos de pozo.

En casi todas las estaciones muestreadas durante las diferentes épocas de muestreo, los nitratos representaron entre 50 y cerca del 100% del NID, a excepción de las estaciones CNA-135 (uso Urb/Dom), donde el amonio representó el 56 al 86% del NID en las diferentes épocas de muestreo. Este pozo se encuentra en una zona urbana de la Cd. De Navolato, por lo cual la alta concentración de amonio probablemente se deba a la intrusión de aguas residuales al manto freático. La estación San Joaquín presentó el 83.26 % de amonio durante la época de secas cálidas, esto puede ser el mismo caso que el pozo CNA-135.

Los pozos de agua de uso Rur/Dom y Urb/Dom presentaron los valores promedio más bajos y mas altos de NOD en todas las épocas de muestreo, con valores de 19.2 $\pm$ 9.5 y 75.5 $\pm$ 5.1  $\mu\text{M}$ , respectivamente.

Tabla 9. Concentraciones de nitrógeno, especies y disponibilidad en las aguas de los diferentes tipos de pozo, durante las diferentes épocas climáticas (unidades en  $\mu\text{M}$ ).

	<b>Tipo de pozo</b>	<b>Inicio lluvias 2005</b>	<b>Lluvias 2005</b>	<b>Secas frías 2006</b>	<b>Secas cálidas 2006</b>
Amonio	Urb/Dom	8 $\pm$ 10	4 $\pm$ 1	7 $\pm$ 4	10 $\pm$ 2
	Rural/Dom	3 $\pm$ 1	3 $\pm$ 1	4 $\pm$ 1	9 $\pm$ 5
	Rur/Agr	4 $\pm$ 2	5.1	5 $\pm$ 1	11 $\pm$ 3
Nitritos	Urb/Dom	1.2 $\pm$ 1.3	0.11 $\pm$ 0.1	0.14 $\pm$ 0.1	0.2 $\pm$ 0.1
	Rural/Dom	0.7 $\pm$ 0.2	0.12 $\pm$ 0.04	0.1 $\pm$ 0.04	0.2 $\pm$ 0.1
	Rur/Agr	2 $\pm$ 1	2	0.10	1.0 $\pm$ 0.9
Nitratos	Urb/Dom	53 $\pm$ 44	118 $\pm$ 165	210 $\pm$ 216	71 $\pm$ 104
	Rural/Dom	69 $\pm$ 47	75 $\pm$ 78	87 $\pm$ 124	187 $\pm$ 305
	Rur/Agr	541 $\pm$ 188	614	713 $\pm$ 188	413 $\pm$ 61
NID	Urb/Dom	63 $\pm$ 55	122 $\pm$ 165	217 $\pm$ 215	81 $\pm$ 105
	Rural/Dom	61 $\pm$ 51	78 $\pm$ 79	91 $\pm$ 214	196 $\pm$ 309
	Rur/Agr	547 $\pm$ 186	621	718 $\pm$ 187	425 $\pm$ 63
NOD	Urb/Dom	118 $\pm$ 133	37 $\pm$ 51	90 $\pm$ 110	19 $\pm$ 10
	Rural/Dom	29 $\pm$ 21	17 $\pm$ 20	30 $\pm$ 19	263 $\pm$ 33
	Rur/Agr	106	-	32 $\pm$ 10	76 $\pm$ 5
NT	Urb/Dom	181 $\pm$ 119	195 $\pm$ 267	307 $\pm$ 295	100 $\pm$ 114
	Rural/Dom	90 $\pm$ 41	104 $\pm$ 106	114 $\pm$ 126	222 $\pm$ 304
	Rur/Agr	521	-	751 $\pm$ 197	501 $\pm$ 68

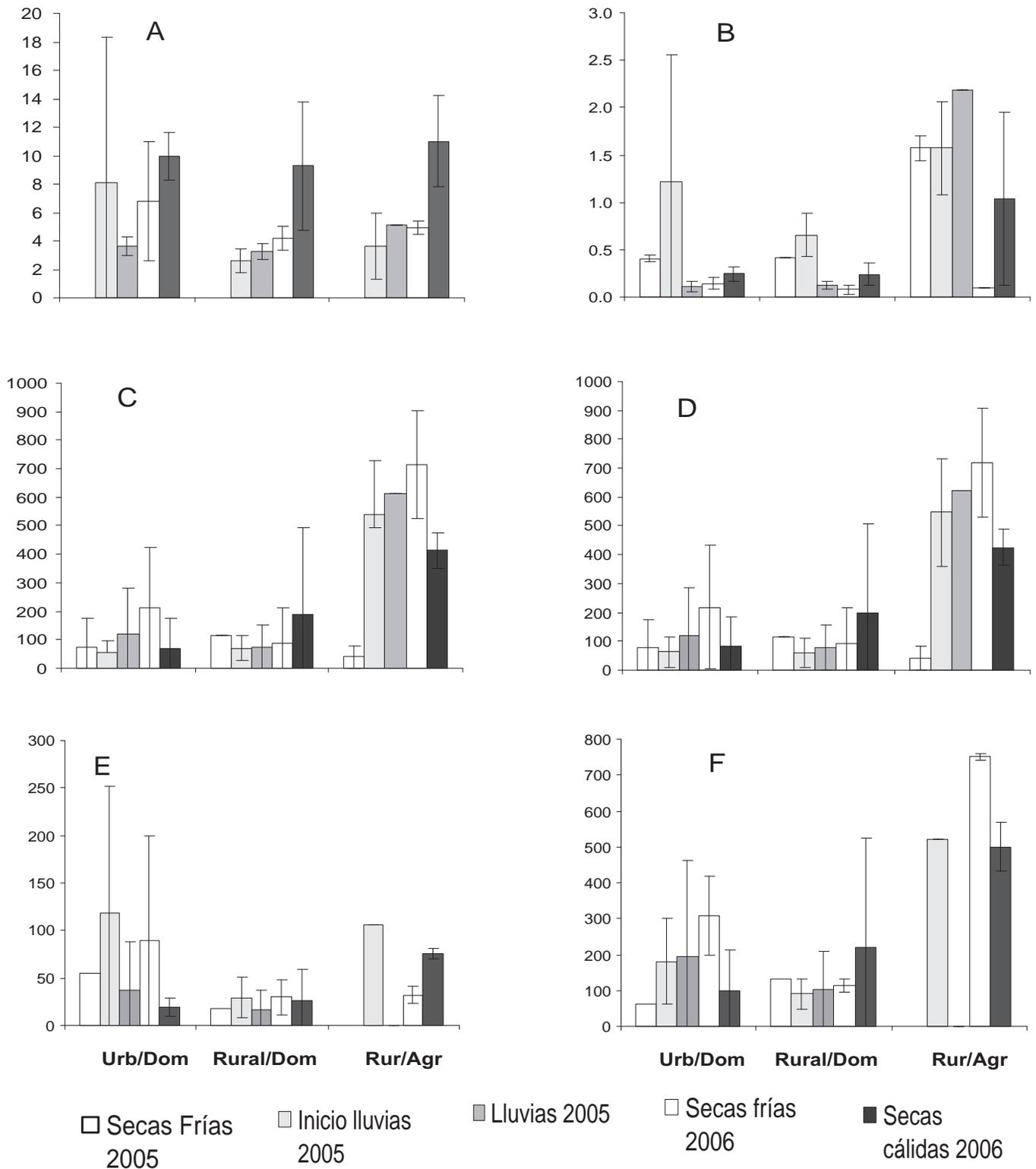


Figura 5. Nitrógeno en las aguas de los diferentes tipos de pozos muestreados en el valle de Culiacán, durante las diferentes épocas de muestreo: (A)  $\text{NH}_4^+$ , (B)  $\text{NO}_2^-$ , (C)  $\text{NO}_3^-$ , (D) NID, (E) NOD y (F) NT (unidades en  $\mu\text{M}$ ).

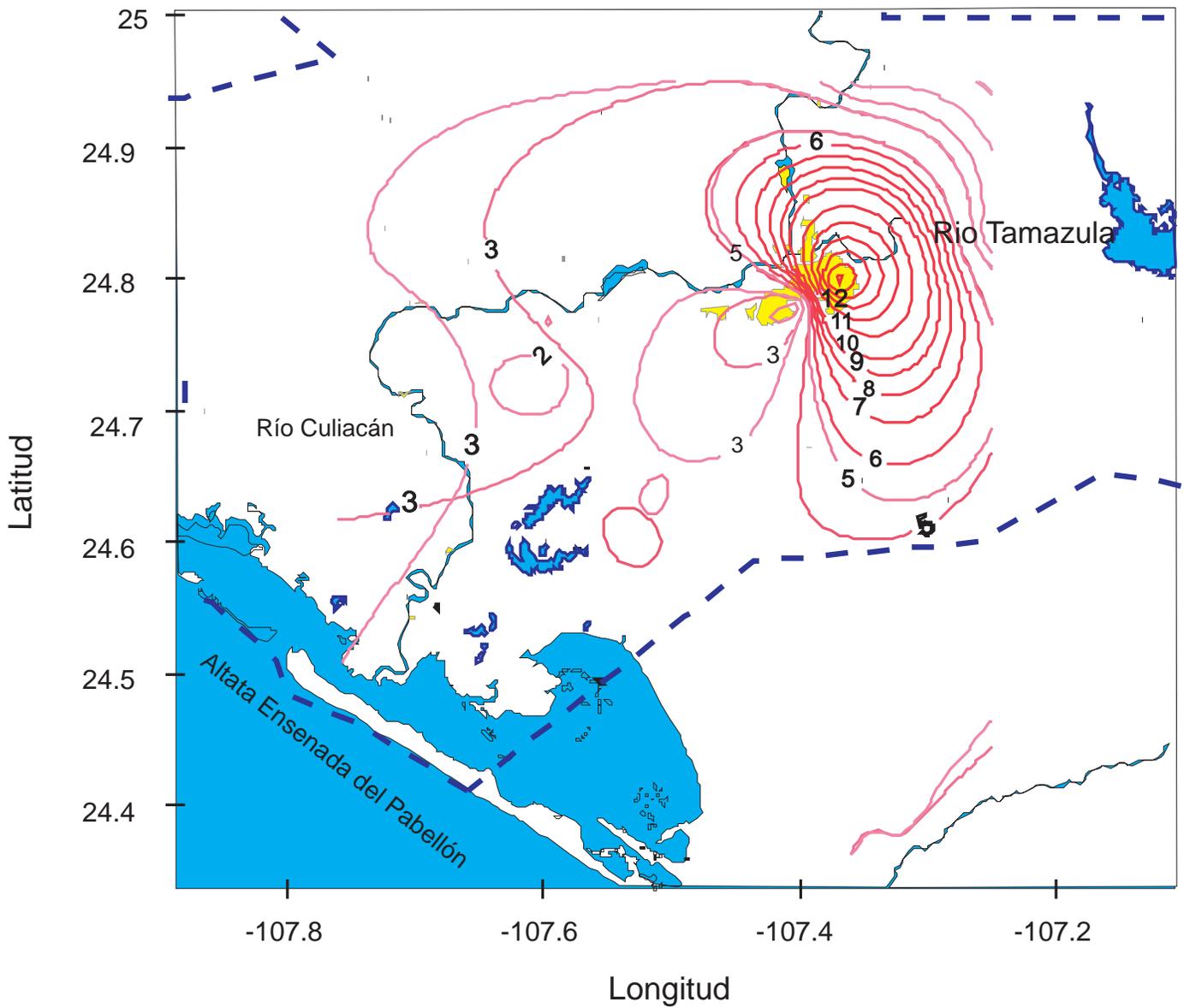


Figura 6. Isolinia de las concentraciones de amonio ( $\mu\text{M}$ ) en el acuífero del río Culiacán.

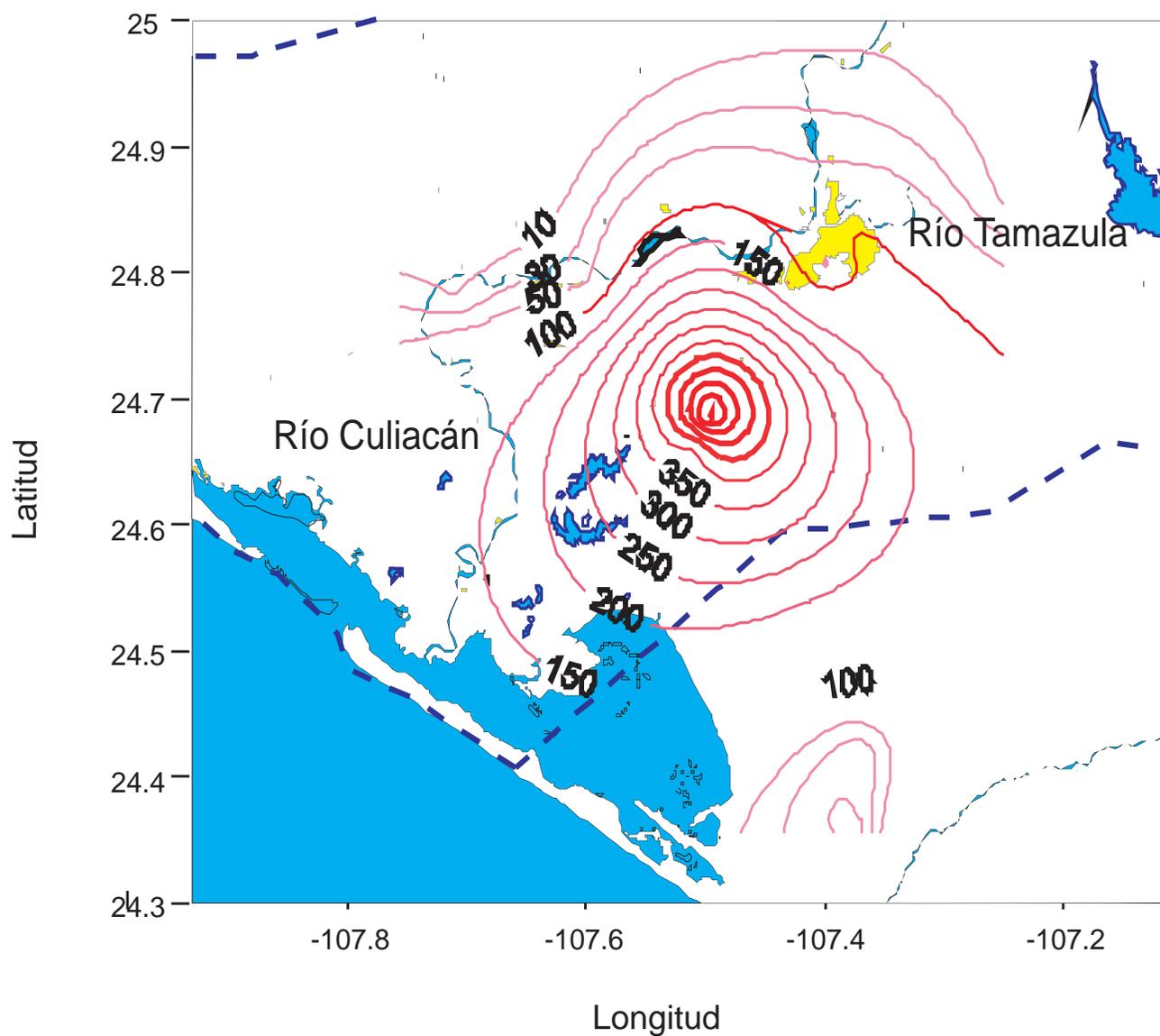


Figura 7. Isolíneas de las concentraciones de nitratos ( $\mu\text{M}$ ) en el acuífero del río Culiacán.

### 6.2.3. Caracterización isotópica de las aguas subterráneas

Las muestras de agua de los pozos que presentaron mayor concentración de nitratos, se les realizó la técnica de extracción de nitratos según Holmes et al (1998) para posteriormente determinar el  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  de cada muestra. A ninguna muestra de este tipo se le realizó la difusión de amonio. El valor de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  de los pozos de uso urb/dom oscilo de 2.72 a 29.25 ‰, entre todas las épocas de muestreo (valores de los pozos CNA-RC5 y CNA-11, respectivamente). El Pozo CNA-7 mostró valores similares en secas cálidas y lluvias 2005 (8.42 y 11.86 ‰, respectivamente). Los valores determinados en el pozo RC5 en las épocas secas cálidas y lluvias fueron similares (2.72 y 3.50 ‰, respectivamente). El pozo CNA-11 presentó un valor alto de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  en secas frías 2006 (29.15‰).

Los valores de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  del agua de los pozos de uso rur/dom, fueron de entre 6.52 a 30.16 ‰ (ambas señales del pozo CNA-69, de las épocas secas 2006 e inicio de lluvias 2005, respectivamente). Se observaron ligeras diferencias de las señales isotópicas durante diferentes épocas de muestreo de los pozos La Flor y San Diego (10.35 y 13.07 ‰, secas frías y lluvias 2006 y 14.86 y 13.80 ‰ en inicio de lluvias y lluvia 2005, respectivamente). Estos mismos pozos presentaron una señal isotópica similar entre sí en secas 2006 (17.13‰ La Flor y 18.57‰ San Diego). En el pozo CNA-1067 se observó una mayor diferencia de las señales isotópicas entre inicio de lluvias y lluvias 2005 (9.35 y 19.85 ‰, respectivamente). En el pozo Noche Buena las señales de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  determinadas en lluvias 2005 y secas 2006 fueron de 13.83 y 7.14‰, respectivamente.

Los valores de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  de las aguas de los pozos de uso Rur/Agr, en particular del Mod II-2-1 fueron de entre 2.91 y 18.30‰ (de las épocas secas 2006 y frías 2006, respectivamente). En secas frías 2005 y secas frías 2006 los valores fueron ligeramente diferentes (18.30 y 14.49‰, respectivamente). En el Mod II-2-2 los valores en lluvias 2005 y secas 2006 fueron similares (3.32 y 4.15,

respectivamente), pero diferentes a las demás épocas de muestreo (8.33‰ en inicio de lluvias y 16.54‰ en lluvias 2005).

### **6.3. Precipitación húmeda**

#### **6.3.1. Caracterización físico-química**

Los SDT de las muestras de agua de lluvia de la zona urbana y rural mostraron una diferencia significativa ( $p < 0.05$ ), con valores de ~41 y 14.4 ppm en la zona rural y urbana, respectivamente. El valor del pH fue similar para muestras de ambos sitios, un valor de pH básico de 8.4.

#### **6.3.2. Nitrógeno: especies y disponibilidad**

La concentración de NID fueron diferentes en ambas zonas muestreadas ( $p < 0.05$ ). La zona rural mostró el valor más alto promediando 57.9  $\mu\text{M}$ , en tanto que en la zona urbana fue de 42.9  $\mu\text{M}$ . El amonio fue la especie dominante en ambos sitios de muestreo, donde la zona rural presentó la mayor concentración (40.0  $\mu\text{M}$ ), con respecto a la zona urbana (24.2  $\mu\text{M}$ ). De la misma manera la concentración de nitritos fue mayor en la zona rural que en la zona urbana (1.8 y 0.05  $\mu\text{M}$ , respectivamente). La zona urbana presentó una mayor concentración de nitratos con respecto a la zona rural (18.7 y 16.1  $\mu\text{M}$ , respectivamente). El amonio y los nitratos representaron entre el 56 y el 70 % y de 27 a 43 % del NID en ambas zonas de muestreo.

#### **6.3.3. Caracterización isotópica de la precipitación húmeda**

El valor de de  $^{15}\text{N}$  de las muestras de agua de lluvia fue la siguiente. El  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  para la estación urbana fue de -13.8‰, mientras que la estación rural presentó una señal de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  -8.2‰. El valor de  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  fue de +14.93‰ en la zona urbana.

## **6.4. Columna de agua del sistema lagunar AEP**

### **6.4.1. Variables físico-químicas**

#### **Salinidad**

Los resultados de los análisis físicoquímicos y de nitrógeno de las muestras de agua del sistema lagunar AEP se muestran en la Tabla 10. La salinidad determinada en las diferentes estaciones de muestreo dentro del sistema AEP presentó variaciones significativas desde ~0 hasta 120 ups (Fig. 8). En general se observa una tendencia a incrementarse desde la cabeza lagunar de Chiricahueto, la zona de descarga de la mayoría de efluentes (estación A  $5 \pm 1$  ups), hacia el interior de la laguna EP ( $31.8 \pm 15.5$  ups) y la bahía de Altata ( $35.8 \pm 1.2$  ups) con máximos en la boca con el mar adyacente ( $35.3 \pm 0.6$  ups). Dentro de la misma laguna Chiricahueto se presentaron aguas desde 42 hasta 90 ups (Estaciones C y D). Otras áreas dentro de la laguna caracterizadas por una alta evaporación y baja profundidad presentan concentraciones hipersalinas ( $>90$  ups).

Dentro del sistema AEP, el rango de salinidad osciló entre 31.1 a 33.0 ups. Los valores promedios para las diferentes estaciones (AEP-1 a AEP-4) fueron  $31.1 \pm 2.2$ ,  $32.9 \pm 0.8$ ,  $33.0 \pm 0.9$  y  $33.2 \pm 1.0$  ups, respectivamente. El valor promedio de salinidad determinada en EP fue de  $32.5 \pm 1.0$  ups. Se observó una salinidad similar entre las estaciones de la Bahía de Altata ( $35.8 \pm 1.2$  ups), y la situada en la boca con el Golfo de California ( $35.3 \pm 0.6$  ups), lo que indica la influencia marina dentro de la Bahía.

Diferencias significativas de salinidad entre épocas de muestreo ( $p < 0.05$ ) fueron observadas principalmente en las estaciones AEP-1 y AEP-2 durante las épocas de secas cálidas y lluvias. Los valores menores se observaron en la época lluvias 2005 oscilando entre 28.4 y 29.1 ups, en la época de secas frías 2006 con un rango de 32.8 a 34.0 ups. Aunque la salinidad no varió significativamente en las estaciones más cercanas a la bahía de Altata y a la boca entre épocas de muestreo, se observó un incremento en la época secas frías 2006 respecto a los de la época de lluvias 2005 ( $28.5 \pm 7.1$  y  $25.1 \pm 4.9$  ups, respectivamente).

## **SST**

La cabeza lagunar de Chiricahueto, la zona de efluentes mostró las concentraciones más elevadas de SST ( $160.8 \pm 133.6 \text{ mg L}^{-1}$ ). Se observa una disminución gradual de los SST desde las estaciones Chi A hasta la estación cercana a la boca con EP (Chi D) (desde  $70 \pm 21$  a  $28 \pm 9 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Fig 8). El intervalo de SST determinados en EP fue de  $29.0 \pm 7.0$  a  $54.7 \pm 11.0 \text{ mg L}^{-1}$ , valores que corresponden a las estaciones EP-4 y EP-1, respectivamente. La concentración determinada en las estaciones EP-2 y EP-3 fue de  $38.0 \pm 7.0$  y  $34.5 \pm 9.0 \text{ mg L}^{-1}$ . El valor promedio de SST en EP fue de  $39.0 \pm 11.1 \text{ mg L}^{-1}$ . En las estaciones de la Bahía de Altata presentaron un valor promedio de  $18.0 \pm 10.0 \text{ mg L}^{-1}$ , en tanto que en la boca con el mar adyacente fue de  $16.0 \pm 4.0 \text{ mg L}^{-1}$ .

Además de la notable variación de los SST entre las estaciones del sistema AEP, también se observó una alta variación entre las épocas de muestreo. Estos cambios fueron principalmente observados en las estaciones dentro de EP y para las épocas de lluvias y secas-frías (Fig. 8). En general, los valores más altos se determinaron en las muestras tomadas en la época de lluvias 2005 ( $p < 0.05$ ). La excepción fue la estación AEP-4, con un valor más alto en época de secas frías 2006 respecto al observado en lluvias 2005 ( $107.7$  y  $52.5 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente). Las concentraciones más bajas en ambas épocas se registraron en las estaciones AEP-1 y AEP-3 ( $11.1$  a  $36.8 \text{ mg L}^{-1}$ ), y las mayores en AEP-4 y AEP-5 ( $88.9$  y  $107.7 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente).

## **pH**

El pH medido en las diferentes estaciones varió muy poco tanto entre estaciones como entre épocas de muestreo. El valor de pH más bajo en ambas épocas de muestreo fue determinado en la estación AEP-4 con 7.6 en la época de secas frías 2006, mientras que el mayor se determinó en la estación AEP-5 en lluvias 2005 con 8.2. Las variaciones más notables de pH se observaron en las

estaciones AEP-4 y AEP-5 en la época de secas frías, respecto al resto de las estaciones. En estas estaciones el pH descendió de un promedio de 8.0 a 7.6.

#### **Alcalinidad total (mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>)**

Se observaron variaciones de alcalinidad total, reportada como mg de CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup>, presentó un rango de 17.4 a 27.1 mg CaCO<sub>3</sub> L<sup>-1</sup> para las diferentes épocas de muestreo. La estación AEP-5 mostró la mayor variación de AT entre épocas de muestreo ( $p < 0.05$ ). En general, el promedio de la AT en lluvias 2005 fue ligeramente pero significativamente mayor al resto de las épocas ( $p < 0.05$ ).

#### **6.4.2. Nitrógeno: especies y disponibilidad**

Los resultados de los análisis de nitrógeno y sus especies, se muestran en la Tabla 10. Las concentraciones de NT fueron variables entre estaciones (90 a 450  $\mu\text{M}$ ). De las diferentes especies del NT, el NOD representó más del 50% en todas las estaciones, en tanto que el NOP y el NID, representaron entre el 0.9 y 6.1% y entre el 16.7 y 40.8% del NT. Se observaron diferencias entre épocas de muestreo, siendo mayores en lluvias. Además se observaron diferencias significativas entre estaciones de muestreo (Fig. 9). Dentro de las estaciones de Chiricahueto oscilaron entre 106 y 120  $\mu\text{M}$ , a excepción de la estación Chi A que mostró concentraciones  $>1388 \mu\text{M}$ . En la estación AEP-1, cercana a la boca entre EP-Chiricahueto, los niveles oscilaron entre 105 y 157  $\mu\text{M}$ . En estaciones dentro de EP (AEP-2 a AEP-4), las concentraciones oscilaron entre 120 y 447  $\mu\text{M}$ . Es decir, se incrementaron notablemente respecto a las estaciones dentro de Chiricahueto y AEP-1. El valor promedio de NT fue más alto en lluvias 2005 que en secas frías 2006 ( $277.69 \pm 225.57 \pm 135.75 \mu\text{M}$ , respectivamente). La estación AEP-5 mostró mayor concentración de NT en secas frías (372.30  $\mu\text{M}$ ) que en lluvias 2005 (202.17  $\mu\text{M}$ ). La concentración de NT en la Bahía de Altata fue 12.36  $\mu\text{M}$ , mientras que la del Golfo de California fue de 6.8  $\mu\text{M}$ .

Las concentraciones de NID presentan una clara tendencia a disminuir desde el interior de la laguna Chiricahueto hacia la boca con el Golfo de California (Fig. 9). La mayor concentración de NID se determinó en la estación Chi A ( $566.70 \pm 160 \mu\text{M}$ ), en el sitio de mezcla de efluentes. Se observó una notable disminución del NID con la distancia desde la cabeza lagunar hacia la boca con la laguna EP, con concentraciones promedios de  $20.0 \pm 9.0$  a  $24.80 \pm 7.0 \mu\text{M}$  dentro de Chiricahueto (en Chi B a Chi D) (Fig. 9). Dentro de la laguna EP las concentraciones oscilaron desde  $<10$  a  $25.3 \mu\text{M}$ , con promedios más elevados en secas frías ( $18.8 \pm 6.4 \mu\text{M}$ ). El NID fue significativamente menor en las estaciones más marinas de la Bahía de Altata ( $2.21 \pm 1.86 \mu\text{M}$ ), pero principalmente en la estación del Golfo de California ( $0.79 \pm 0.57 \mu\text{M}$ ). En general, se observaron valores más altos del NID en la época de secas frías.

El amonio representó entre 64 y  $\sim 100\%$  del NID dentro de Chiricahueto. La estación Chi A presentó la mayor concentración de amonio ( $565 \pm 160 \mu\text{M}$ ), en tanto que en el resto, las concentraciones promediaron de  $13.7 \pm 5.0$  a  $17 \pm 5.0 \mu\text{M}$ . El porcentaje restante del NID de las diferentes estaciones muestreadas correspondió a la concentración de nitratos donde los valores determinados fueron  $1.7 \pm 1.0$ ,  $6.3 \pm 3.0$ ,  $7.8 \pm 2.0$  y  $4.0 \pm 1.5 \mu\text{M}$  en las estaciones Chi A, Chi B, Chi C y Chi D, respectivamente.

En la laguna EP, el amonio representó más del 50% del NID para las diferentes épocas de muestreo. La excepción fue la estación AEP-4 y AEP-5 con contribuciones del 28 al 48% de amonio al NID, y con predominancia de nitratos. Las concentraciones de amonio oscilaron desde 3.9 a  $12.9 \mu\text{M}$  en las diferentes épocas estudiadas. El valor promedio de amonio más alto ( $11.1 \pm 3.0 \mu\text{M}$ ) fue observado en secas frías y el más bajo en lluvias ( $8.7 \pm 3.4 \mu\text{M}$ ). Ligeras pero diferencias significativas fueron observadas solo en AEP-2 y AEP-3 para las épocas de lluvias ( $10.4 - 12.9 \mu\text{M}$ ) con respecto a las de secas frías ( $8.2 - 8.7 \mu\text{M}$ ). En tanto que en las estaciones AEP-1, AEP-4 y AEP-5 los niveles de amonio

fueron más altos en secas frías (10.5-15.4  $\mu\text{M}$ ), que en lluvias 2005 (3.9-9.2  $\mu\text{M}$ ). Una significativa disminución se observa en las estaciones de Altata y en la estación en la boca con el Golfo de California promediando  $2.2\pm 1.9$  y  $0.8\pm 0.6$   $\mu\text{M}$ , respectivamente.

Se observó una variación notable de la concentración promedio de nitratos dentro de laguna EP entre épocas de muestreo. En secas frías ( $7.35\pm 5.14$ ) se observaron mayores valores con respecto a lluvias ( $2.99\pm 3.92$   $\mu\text{M}$ ). La mayoría de las estaciones de muestreo no presentaron un patrón de concentración de nitratos entre épocas de muestreo, con excepción de la estación AEP-4 con valores más altos al resto de las estaciones (9.8-13.4  $\mu\text{M}$ ), mientras que el resto presentó valores mínimos de 0.5 a 2.9  $\mu\text{M}$ . Por otro lado, en Altata las concentraciones de nitratos promediaron  $0.8\pm 0.4$   $\mu\text{M}$ . Este valor fue significativamente mayor al encontrado en la boca del que comunica con el Golfo de California ( $0.4\pm 0.6$   $\mu\text{M}$ ).

Los valores de NOD determinados en las estaciones de la columna de agua de la laguna Chiricahueto presentaron un rango de promedios de  $75.0\pm 12.0$  a  $811.0\pm 112.0$   $\mu\text{M}$ , correspondientes a las estaciones Chi C y Chi A, respectivamente. Se observó una notable disminución del NOD desde la cabeza lagunar hacia la boca con la laguna EP, a excepción de un ligero incremento del NOD en la estación Chi D con respecto a la estación Chi C ( $98.0\pm 24.0$  y  $75.0\pm 12.0$   $\mu\text{M}$ , respectivamente). En la laguna EP las concentraciones de NOD se observaron diferencias entre las diferentes estaciones y en las épocas de muestreo. Las concentraciones mostraron niveles más altos en lluvias (30.7-167  $\mu\text{M}$ ) y más bajos en secas frías (15.4-50  $\mu\text{M}$ ). En relación a las estaciones marinas, el valor del NOD más alto se determinó en la estación de Altata ( $5.3\pm 1.4$   $\mu\text{M}$ ) y el menor en la estación del Golfo de California ( $3.2\pm 0.1$   $\mu\text{M}$ ).

El valor más alto de NOP, se determinó en la estación Chi A ( $12.0\pm 3.0$   $\mu\text{M}$ ). Los valores que se observaron en las demás estaciones, estuvieron muy por debajo de la estación Chi A. Las estaciones Chi B y Chi C, no mostraron diferencias notables

entre sí ( $5.7 \pm 3.0$  y  $6.8 \pm 2.0$   $\mu\text{M}$ , respectivamente), mientras que en la estación Chi D ( $1.9 \pm 1.0$   $\mu\text{M}$ ) se observa una disminución significativa. En las estaciones dentro de la laguna EP el NOP promedio osciló de  $165.8 \pm 120.5$  a  $198.6 \pm 122.8$   $\mu\text{M}$ . Aunque los valores para lluvias fueron en general más elevados, no existe diferencia significativa entre épocas del año. La excepción fue la estación AEP-5 con mayor concentración en secas frías ( $294.8$   $\mu\text{M}$ ) y menor en lluvias ( $164.6$   $\mu\text{M}$ ).

La concentración de NOP en las estaciones de Altata promediaron  $4.9 \pm 0.7$   $\mu\text{M}$ , mientras que en la estación del Golfo de California fue de  $2.0 \pm 1.4$   $\mu\text{M}$ .

Las concentraciones de carbono orgánico particulado (COP) y la relación C/N de las diferentes estaciones también se presentan en la Tabla 10. Las concentraciones de COP promediaron desde  $16 \pm 9$  a  $77 \pm 21$   $\mu\text{M}$  dentro de la laguna Chiricahueto y la relación C/N desde  $6.5 \pm 0.3$  a  $8.3 \pm 1.0$ . En la laguna EP los valores mínimos y máximos promediaron  $13.3 \pm 11.66$  y  $57.4 \pm 6.7$   $\mu\text{M}$ , para las estaciones AEP-3 y AEP-4, respectivamente. En las estaciones AEP-1 y 2 ( $50.0 \pm 25.0$  y  $51.0 \pm 14.12$ , respectivamente), las concentraciones se incrementaron significativamente respecto al interior de la laguna Chiricahueto. La relación C/N varió de entre  $8.3 \pm 0.8$  a  $9.1 \pm 0.9$   $\mu\text{M}$ . No se observaron diferencias significativas entre estaciones y entre épocas de en la relación C/N.

#### **6.4.3. Caracterización isotópica de la columna de agua en el sistema AEP**

De la misma manera que se realizó con los efluentes, a las muestras de agua del sistema AEP se les practicó la difusión y análisis isotópico de las especies de NID dominantes en cada estación (Tabla 10). No en todas las muestras y en todas las estaciones fue posible realizar la difusión del amonio y/o nitratos ya que no presentaron la concentración suficiente para determinar su señal isotópica. Los valores de  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  que mostraron las estaciones estudiadas dentro de Chiricahueto oscilaron desde 12.9 a 20.9‰. En la estación Chi-A y Chi-C también

se les determinó el valor de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ , oscilando entre 4.4 y 6.5‰. En la estación AEP-1 se analizó el  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  resultando en un valor promediado de  $5.5 \pm 1.7$ ‰. Para la estación AEP-2, se determinó también el  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ , la cual mostró un valor de  $4.4 \pm 2.1$ ‰. En la estación AEP-2 el valor de  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  fue de 1.14‰ durante la época de lluvias 2005, mientras que para la época secas frías el valor fue de 3.71‰. En las aguas adyacentes del Golfo de California la composición isotópica del  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  promedio  $3.7 \pm 1.8$ ‰.

Los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{13}\text{C}$  en MOP de la columna de agua también fueron determinados (Tabla 10). Dentro de Chiricahueto las señales isotópicas promediaron de  $4.4 \pm 1.0$  a  $10.0 \pm 0.6$ ‰ y de  $-23.7 \pm 0.4$  a  $-19.7 \pm 2.10$ ‰, respectivamente. Los valores de  $\delta^{15}\text{N-MOP}$  en las estaciones AEP variaron entre  $7.0 \pm 0.6$  a  $9.1 \pm 1.1$ ‰ (valores de las estaciones AEP-1 y EP-2, respectivamente). Los valores de  $\delta^{13}\text{C-MOP}$  oscilaron desde  $-24.0$  a  $-21.6$ ‰. En las estaciones de la Altata, las composiciones isotópicas del N y C promediaron  $6.2 \pm 3.6$  y  $-21.7 \pm 0.9$ ‰, mientras que en el Golfo de California  $5.5 \pm 2.4$  y  $-21.8 \pm 0.3$ ‰, respectivamente (Fig. 10).

Tabla 10. Resultados de los análisis fisicoquímicos y de nitrógeno de las muestras de agua del sistema lagunar AEP (salinidad en ups; SST en mg L<sup>-1</sup> y nutrientes en μM).

Variables	Estaciones									
	Chiricahueto				Ensenada del Pabellón					
	A	B	C	D	EP-1	EP-2	EP-3	EP-4	BA	GC
Salinidad (ups)	5±1	32±3	38±3	42±3	31±2	33±1	33±1	33±1	36±1	35±0.6
SST (mg L <sup>-1</sup> )	70±41	44±10	38±7	28±9	55±11	38±7	35±9	29±7	18±10	16±4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	565±160	14±5	17±5	16±11	11±6	11±4	9±8	3±1	1.4±1.4	0.4±0
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2±1	6±3	8±2	4±2	15±4	4±1	9±4	3±2	1±0.4	0.4±0.6
NID	567±160	20±9	25±7	20±12	26±23	14±5	19±3	6±3	2±2	0.8±0.6
NOD	811±112	114±32	75±12	98±24	29±29	18±16	29±8	19±20	5±1	3±0.1
NOP	12±3	6±3	7±2	2±1	6±5.7	5±1	6±1	7±1	5±1	2±1
NT	1388±276	140±43	106±21	120±38	62±23	38±23	54±20	32±24	12±4	6±2
COP	77±21	45±23	51±14	16±9	50±25	51±14	13±7	58±8	50±8	15±8
C/N in POM	6.5±0.3	7.9±0.4	8±0.3	8±1	8±0.8	9±1	8±1	8±1	9±1	7±1
δ <sup>13</sup> C-POM	-19.7±2.1	-23.7	-23.4±0.3	-21.2±1.1	-23.4±0.6	-23.4±0.3	-22.9±1.3	-22.7±1.1	-21.7±0.9	-21.8±0.3
δ <sup>15</sup> N-POM	4.4±1	8.1	9.1±1.1	10.0±0.6	7.0±0.6	9.1±1.1	8.2±0.8	8.1±0.7	6.2±3.6	5.5±2.4
δ <sup>15</sup> N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	12.9	-	20.9	18.3	-	-	-	-	-	-
δ <sup>15</sup> N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.5	-	4.4	-	5.5±1.7	4.4±2.1	-	-	-	3.7±1.8

- No determinados

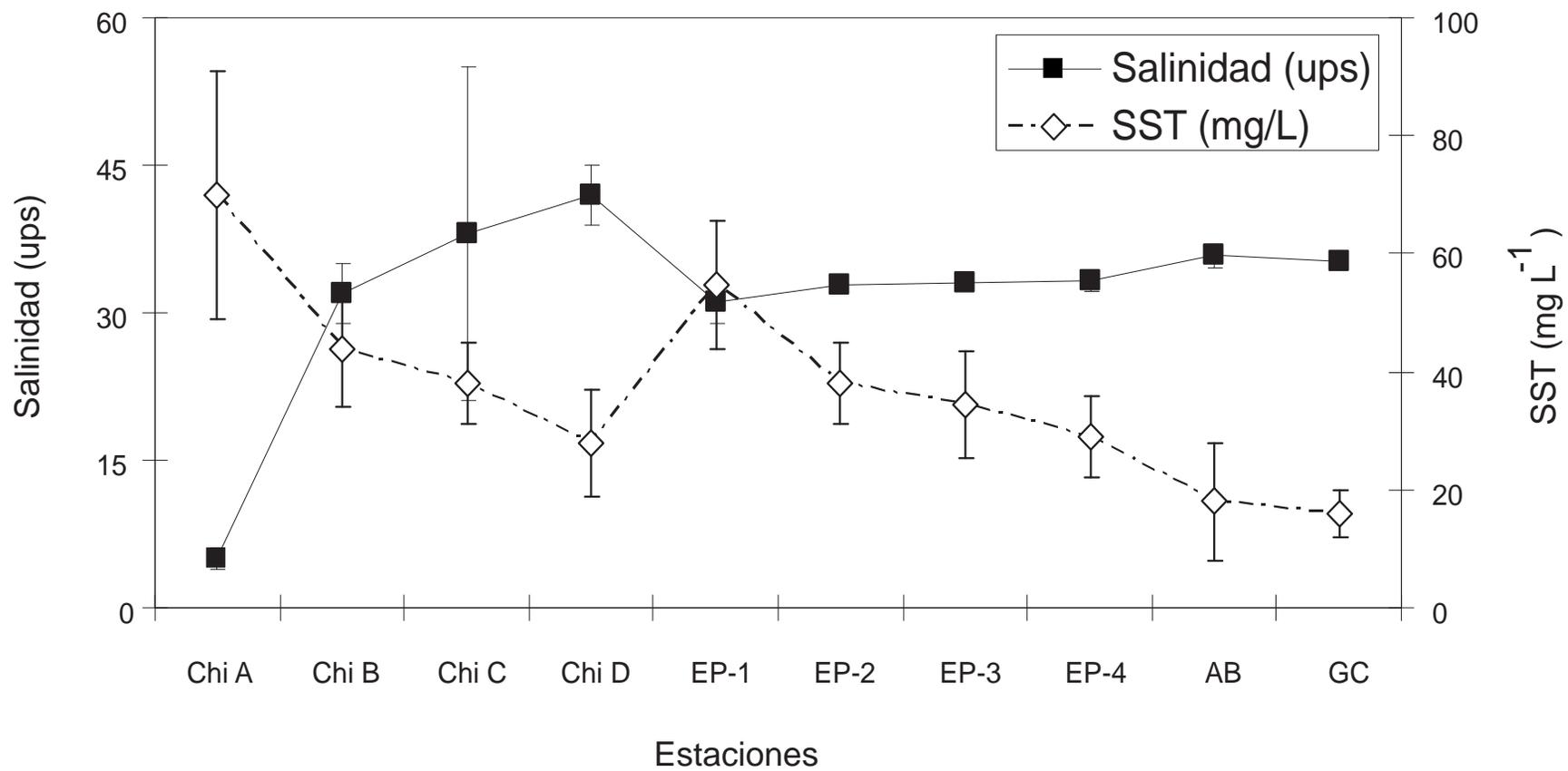


Figura 8. Distribución de la salinidad (ups) y de los sólidos suspendidos totales (mg L<sup>-1</sup>) en las aguas de las estaciones del sistema Altata Ensenada del Pabellón.

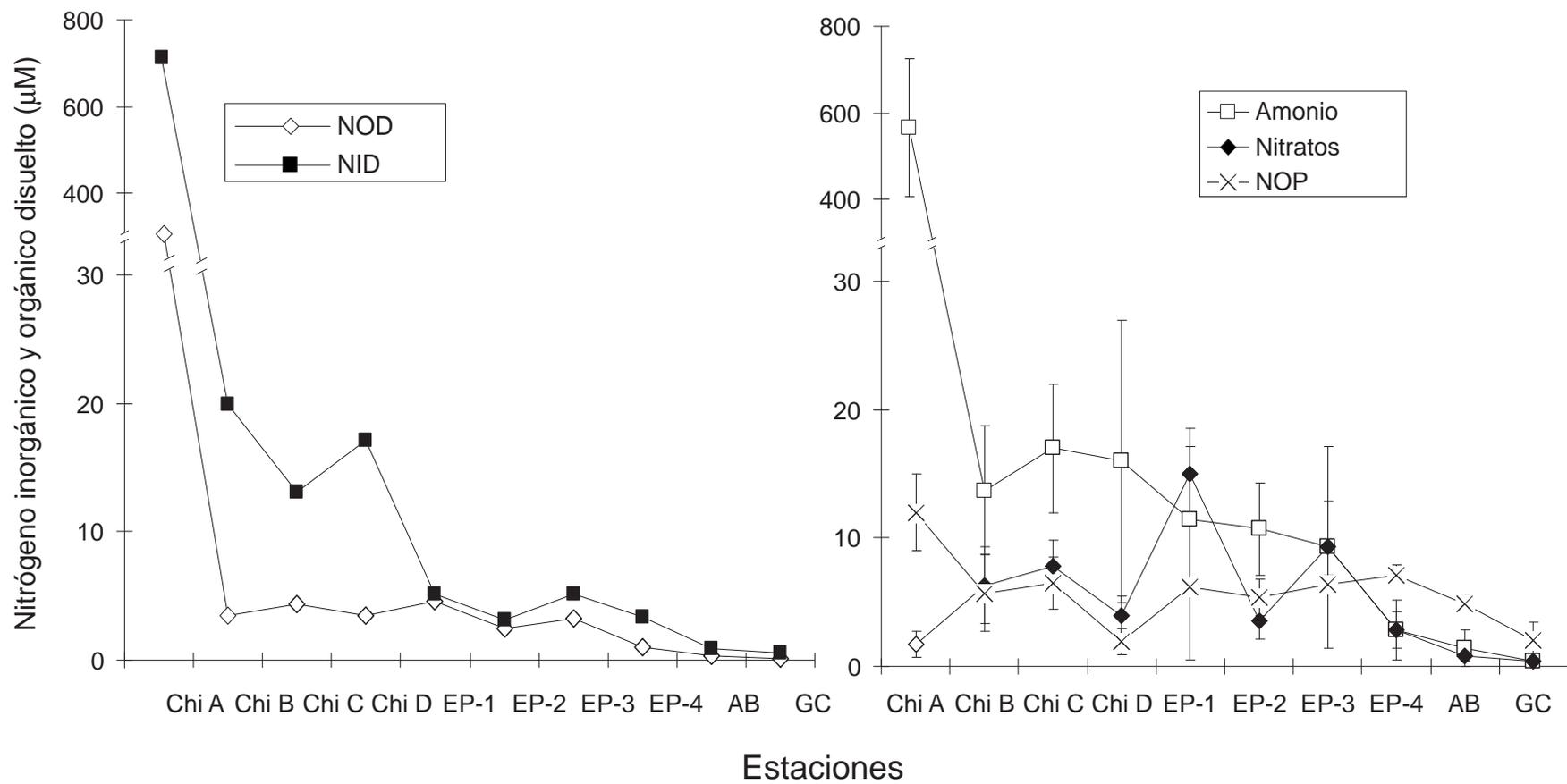


Figura 9. Nitrógeno inorgánico disuelto y nitrógeno orgánico particulado (µM), en el sistema AEP.

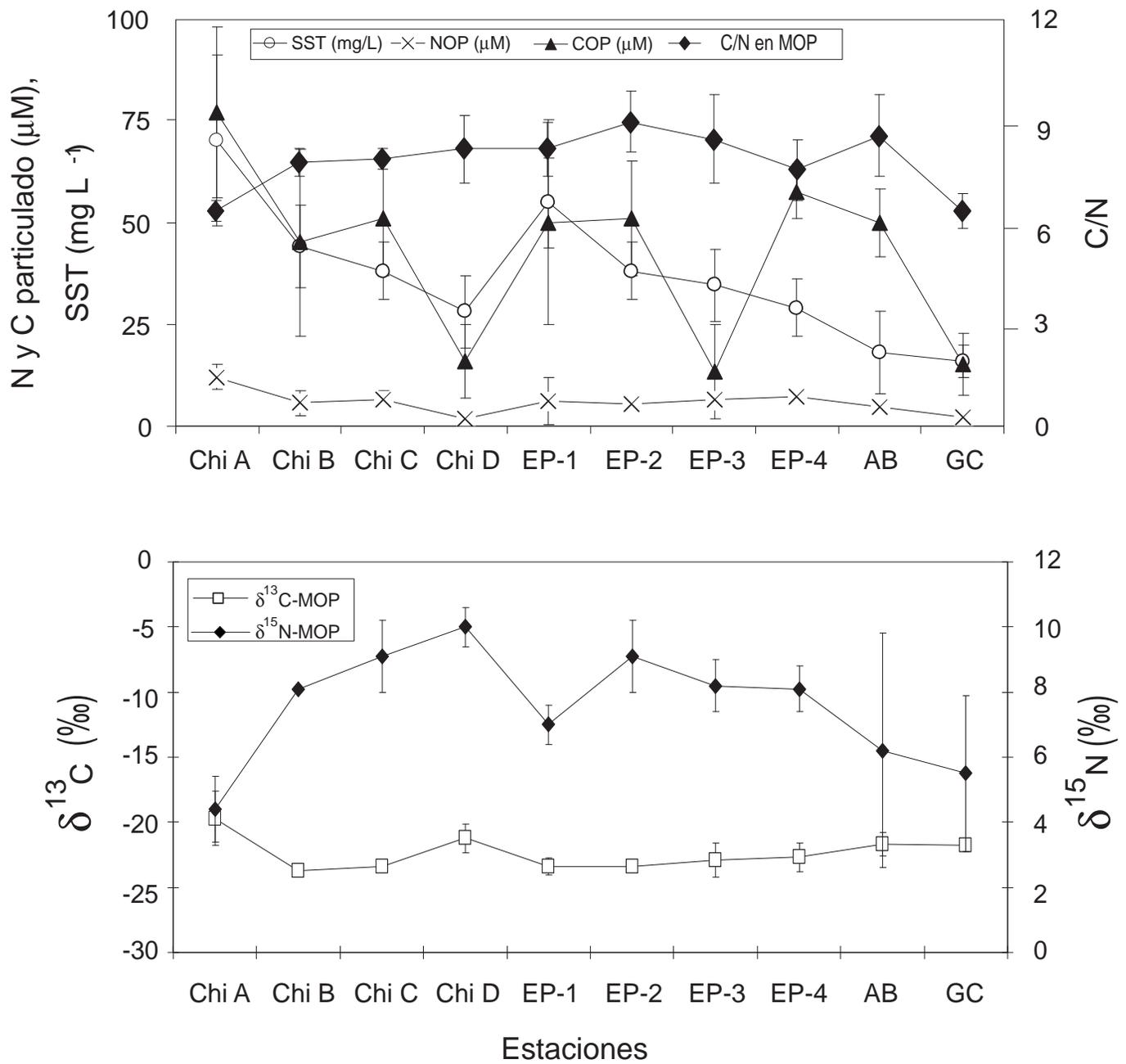


Figura 10. C<sup>13</sup>-MOP, <sup>15</sup>N-MOP, de las aguas de las diferentes estaciones muestreadas en el sistema AEP.

## **7. DISCUSION**

### **7.1 Análisis de fuentes y rutas de aporte de nitrógeno al sistema AEP**

Mediante el análisis de los resultados en este estudio y los datos recabados sobre las diferentes actividades en la región fue posible realizar una cuantificación de los aportes de las diferentes fuentes. Este análisis nos permitió un mejor entendimiento de como las actividades antropogénicas en la cuenca de captación impactan al sistema AEP, lo cual es esencial para desarrollar estrategias de manejo de la zona costera. Por tanto, a continuación se describen los cálculos sobre las cantidades de N, especiación del N (y disponibilidad), y las composiciones isotópicas de las diferentes fuentes que recibe el sistema AEP.

#### **7.1.1 Agricultura**

La agricultura que se práctica en el valle de Culiacán, se lleva a cabo en aproximadamente 287,667 ha de la cuales 62.4 % corresponden a cultivos de riego y el resto a cultivos de temporal (37.5 %) (INEGI, 2006). Las cantidades de fertilizantes aplicadas varían según el tipo de cultivo, pero oscilan entre 40 y 370 kg/ha-ciclo en cultivos cíclicos, y de 15 a 400 kg/ha-ciclo en cultivos perennes (Tabla 11). La cantidad de fertilizantes nitrogenados que se aplican en el valle de Culiacán, estimada con los datos de la Tabla 11 (tipo de cultivo, tasa de aplicación por período, y área de cultivo), oscila entre 104,300 y 138,400 toneladas de N por año. Esta cantidad es equivalente al 7.8-10.4% del consumo nacional de fertilizantes nitrogenados (FAO, 2002). El nitrógeno como fertilizante, es aplicado predominantemente como amoníaco, urea y sales de amonio y nitrato (INIFAP, 1997). Una parte del nitrógeno aplicado es convertido por acción microbiana (nitrificación) a nitratos en el suelo húmedo. Esta es la forma de asimilación preferente de las plantas de cultivo. El maíz es el cultivo que mayor demanda de fertilizantes presenta debido a la gran área de cultivo de este grano (~153,000 ha, 61-64% del total) y a su alta tasa de aplicación de N (250 a 350 kg/ha-ciclo).

Tabla 11. Número de hectáreas de cultivos cíclicos y perennes en el Valle de Culiacán (INEGI, Sinaloa, 2006).

Cultivos Cíclicos	Riego	Temporal	Total	Kg de fertilizante aplicado / Ha	
				Min	Max
Maíz	117,680	25,613	143,293	250	350
Sorgo	9,248	70,117	79,365	250	250
Tomate	7,440	0.0	7,440	325	370
Garbanzo	12,317	1,110	13,427	40	80
Frijol	10,885	543	11,428	80	100
Chile	3,350	0.0	3,350	260	300
Pepino	1,788	0	1,788	325	370
Resto	8,090	10,675	18,765	150	200
<b>Cultivos Perennes</b>	<b>Riego</b>	<b>Temporal</b>	<b>Total</b>		
Caña	6,844	0	6,844	200	400
Mango	704	0	704	15	26
Pastos	340	0	340	60	80
Alfalfa	110	0	110	40	40
Resto	823	0	823	40	80

Estudios previos sobre las aplicaciones de fertilizantes a suelos agrícolas en el valle del Yaqui en el Noroeste de México, muestran que del total de fertilizante que se aplica, las plantas aprovechan solo el 34%, mientras que el 66% restante se pierde por diferentes vías. Estas vías incluyen: (1) la lixiviación por aguas superficiales durante el riego y escorrentías (20-40%); (2) la lixiviación hacia las aguas subterráneas por debajo de la zona de raíces (2-5%); (3) y el resto se pierde mediante procesos tales como la volatilización de amonio a la atmósfera y la desnitrificación e inmovilización de N en los suelos (Matson et al., 1998; Riley et al., 2001).

Considerando las prácticas de cultivo en el valle de Culiacán que se basan principalmente en la preparación tradicional de las tierras por barbecho y surco

con arados de disco, sistema de riego a canal abierto, y una composición textural de los suelos limo-areno-arcilloso (50, 25 y el 25%, respectivamente) (Sánchez-Osuna, 2002), se considera que las pérdidas de nitrógeno son también considerables. Usando los valores de lixiviación estimados por Riley et al. (2001) en nuestra área de estudio, las pérdidas de N a la zona costera desde la agricultura en la cuenca de captación del sistema AEP varía desde 20,860 a 36,405 toneladas por año. Aproximadamente el 25% del N exportado es recibido por laguna Chiricahueto y otras lagunas interiores con aproximadamente 28,500 ha de estos campos agrícolas. La mayor parte del N no absorbido es transportado por el agua desde los campos de cultivo hacia los cuerpos de agua mediante drenes o canales naturales, y otra parte es lixiviado y conducido hacia los mantos freáticos superficiales y profundos. Por otro lado, se estima que las pérdidas de nitrógeno derivadas de la agricultura, vía aguas subterráneas (principalmente en la forma de nitratos) totalizan entre 2,086 y 6,920 toneladas al año. Tomando en cuenta los porcentajes de las pérdidas de N estimadas por Riley et al. (2001), se asume que al sistema AEP llegan entre 20,860 y 55,360 ton N año<sup>-1</sup>.

Los análisis de los efluentes agrícolas mostraron que las concentraciones de NT (TDN+PON) promediaron 694.3 μM, con NO<sub>3</sub><sup>-</sup> representando el 69% del NT y >95% del NID y muy bajo contenido de NOP (<3%). Los valores de δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (2.1 y 4‰) están ligeramente por encima del rango de valores resumidos por Kendall (1998) para la mayoría de fertilizantes sintetizados del N atmosférico que varían entre -3‰ y/o +3‰ y promedian 0‰ (Heaton, 1986; Kendall, 1998; Udy et al., 1999) (Tabla 12). En este estudio se analizó un triplicado de una muestra de N-urea, uno de los fertilizantes más comúnmente usado en la región, resultando en promedio 0.3‰. El relativo enriquecimiento del δ<sup>15</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en los efluentes agrícolas respecto al de los fertilizantes puede estar relacionado con las pérdidas de N en los campos agrícolas vía la volatilización de amonio y desnitrificación primeramente del isótopo más ligero (δ<sup>14</sup>N), también debido al consumo preferencial del δ<sup>14</sup>N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> por la planta. Esto es soportado por las leyes que rigen a los isótopos estables (Kendall, 1998): (1) reacciones de equilibrio, la cual

establece que el isótopo pesado, preferentemente se acumula en las especies o compuestos con el mayor estado de oxidación así como también que entre diferentes fases del mismo compuesto o diferentes especies del mismo elemento, entre más denso sea, tiende más a ser enriquecido en el isótopo más pesado (reacciones de equilibrio), y (2) reacciones cinéticas, la cual establece que los organismos preferentemente usan la especie isotópica más ligera, causando fraccionamientos significativos entre el sustrato (más pesado) y el producto (más ligeros).

Las relaciones elementales C/N en el MOP de los efluentes agrícolas (14 a 20), así como las señales isotópicas del N y C (1.2 a 3.8‰, -19.6 a -19.0‰), son consistentes con una alta contribución de materia orgánica de detritus de plantas terrestres de cultivo (Aitkenhead y McDowell, 2000; Kendall et al., 2001). En particular, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$ -POM reflejan una contribución proporcional de las señales isotópicas de plantas C4 como el maíz y la caña de azúcar ( $\delta^{13}\text{C} = -14$  a  $-19$ ‰) y de plantas C3 tales como la soya y hortalizas (planta C3,  $\delta^{13}\text{C} = -35$  a  $-22$ ‰) (Clapp et al., 2003). En 2005, la producción cultivada en el Valle de Culiacán fue de  $2.67 \times 10^6$  toneladas métricas, principalmente de cultivos como el maíz (46%), caña de azúcar (27.5%) y hortalizas (22.6%) (INEGI, 2005a).

Tabla 12. Datos de la composición isotópica de fuentes agrícolas y fertilizantes de N encontrados en este estudio y otras regiones del mundo.

Fuente	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (‰)	Lugar	Referencias
Fertilizantes de $\text{NO}_3^-$	-4.4 a +1.8	Sudáfrica	Heaton (1986)
Fertilizantes de $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$	-4.0 a +0.9	Sudáfrica	Heaton (1986)
Fertilizantes	-3 a +3	-	Kendall (1998); Udy et al. (1999)
Suelo agrícola	+ 10.4	Mecklenburg- Vorpommern, Alemania	Deutsch et al. (2006)
Efluente agrícola	+ 2.1	Valle de Culiacán, México	Este estudio
Fuente	$\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Lugar	Referencias
Material orgánico de detritus de plantas de cultivo	1.2 a 3.8‰, -19.6 a -19.0‰	-	Aitkenhead y McDowell, (2000); Kendall et al. (2001)
C4 como el maíz y la caña de azúcar C3 tales como la soya y los vegetales	C4 -14 a -19‰, C3 -35 a -22‰	-	Clapp et al. (2003)
Agricultura (MOP)	2.5±1.3;	Valle de Culiacán, México	Este estudio

### 7.1.2. Industria ganadera

La ganadería en Sinaloa principalmente comprende la crianza de ganado vacuno (de engorda y lechero), porcino, ovícaprino (borregos y cabras), y equino (INEGI, 2005). Los procedimientos de engorda del ganado implican la generación de grandes cantidades de desechos orgánicos ricos en nitrógeno, por lo que la industria ganadera contribuye en gran manera al aporte de nitrógeno hacia los ecosistemas acuáticos (Green et al., 2004). De acuerdo con la NRC (1985) y Smil (1999), cerca de un 36% del nitrógeno producido por las vacas, los caballos, y los cerdos, y el 28% para las cabras y las ovejas se exporta a la atmósfera por volatilización de amoníaco (Tabla 13), el resto se queda en el suelo, donde el nitrógeno se comporta de manera similar a lo propuesto por Riley et al. (2001). El excedente de N también puede llegar a permanecer en el suelo (CCNB, 2004).

La Tabla 13 muestra el número de cabezas de ganado bovino, ovinocaprino, porcino y avícola criado anualmente en el valle de Culiacán. En este estudio, determinamos la carga de nitrógeno total emitido por el ganado multiplicando el número de cabezas de crianza por la pérdida específica de N por especie (NRC, 1985; Riley, et al., 2001). Las pérdidas por volatilización de amoníaco son estimadas en 6,067 toneladas N por año. Considerando que la mayor parte de los desechos ganaderos de región se emplean como abonos y además que la ganadería se practica normalmente sobre el suelo, parte del nitrógeno es asimilado por las plantas y el resto es potencialmente lixiviado y transportado por las aguas superficiales (28-34%) y a los mantos freáticos (2-5%). En este estudio aplicamos los mismos criterios de lixiviación de nitrógeno usados para los suelos agrícolas (Riley et al., 2001). De acuerdo con esto, entre un 30 y un 40% (Matson et al., 1998) del nitrógeno es potencialmente lixiviado por corrientes de agua superficiales (28-34%) y hacia las aguas subterráneas (2-5%). Las pérdidas de N vía las aguas superficiales por canales y drenes fluctuaron entre 3,936-4,780 ton N año<sup>-1</sup>, mientras la pérdida vía agua subterránea es de entre 281-703 ton N año<sup>-1</sup>. En total la cantidad de N emitido por el ganado es estimada en 14,058 toneladas N año<sup>-1</sup>.

Tabla 13. Estimación de las pérdidas de nitrógeno provenientes de la crianza de ganado en el valle agrícola de Culiacán.

Ganado	Aporte de N por cabeza (kg N año <sup>-1</sup> )	Número de cabezas	N excretado	Volatilización de amoníaco	Pérdidas al suelos/aguas subterráneas
Bovino	21.25	286,196	6082	2189.4	3892.3
Porcino	8	42,958	344	123.7	219.9
Ovi-caprino	6.5	35,247	229	64.1	165.0
Equido	32.4	13,070	423	118.6	304.9
Aves	0.3	23'267,304	6980	3571.1	3409.1
<b>TOTAL</b>			14,058	6,067	7,991

El análisis de los efluentes recolectados en canales de descarga de sitios de crianza de ganado vacuno revelan una concentración de N disuelto de 695.7  $\mu\text{M}$ , con NOD representando 60% (414.3  $\mu\text{M}$ ). La concentración de  $\text{N-NH}_4^+$  (200  $\mu\text{M}$ ) totalizó cerca del 70% del NID. Los valores de  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  en los efluentes que promediaron 11.6‰, tuvieron un valor típico de  $\delta^{15}\text{N}$  de los desechos animales en el rango de 10 a 20‰ como resultado de la volatilización de amonio (Kreitler, 1979). El material orgánico particulado que promedió una relación C/N de 21.1,  $\delta^{13}\text{C}$  -21.4‰ y  $\delta^{15}\text{N}$  10.2‰, está también dentro de los valores típicos de desechos animales (Kendall, 1998) (Tabla 14).

Tabla 14. Composición isotópica de nitratos en aguas residuales provenientes de la ganadería obtenidos en este estudio y de otras regiones.

Fuente	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (‰)	Lugar	Referencias
Desechos animales y humanos	+10.0 a +20.0	-	Jones, (1975); Kreitler, (1979).
Desechos animales	+7.5 a +15.5	Sierra Pelona, California, U.S.A.	Williams et al., (1998)
Efluentes sépticos y de animales	+3.0 a +5.0	Bahía Waquoit, , U.S.A.	Valiela et al., (2000)
Desechos de ganado	+15.3±0.2 a 15.4±0.2	Carolina del Norte, U.S.A	Karr et al., (2001)
Desechos animales	+5.0 a +35.0	Brittany, Francia	Widory et al., (2004)
Ganadería	+ 11.6	Valle de Culiacán	Este estudio

### 7.1.3. Industria avícola

Basado en los volúmenes de emisión de aguas residuales y en la concentración de NT, el aporte de N por el rastro de aves se estima en 56.5 toneladas por año. La mayor parte es en forma de N orgánico (60% del NT). Las altas concentraciones de  $\text{N-NH}_4^+$  constituyeron prácticamente el total del NID (807  $\mu\text{M}$ ),

principalmente derivado de los desechos fecales de las aves y de la descomposición de MO. Asumiendo una capacidad de auto-depuración del 60% durante el transporte de los efluentes hacia el sistema AEP (Garay-Moran, 2002), se estima una descarga de 37 toneladas de N a la laguna de Chiricahueto. Alrededor del sitio de descarga se detectó un fuerte olor a amoníaco evidenciando la fuerte degradación de la materia orgánica y la volatilización de nitrógeno gaseoso.

La alta volatilización de  $\delta^{14}\text{N-NH}_3^+$  ocurriendo durante el transporte de los efluentes desde la planta de matanza de aves a la laguna produce un enriquecimiento en los valores  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ . Los efluentes de pollos en este estudio ( $16\pm 2.1\text{‰}$ ), están dentro de los valores de desechos de pollos oscilando entre 8 y 20‰ debido a la pérdida de amoníaco (Macko y Ostrom, 1994). Las relaciones elementales C/N promediando 9.8, y la composición isotópica del C y N en los efluentes de aves con valores de -25.3 a -23.1‰ y 9.2 a 10.6‰, respectivamente, están relacionados a la dieta de los pollos basada en granos (aproximadamente 88%). El alimento consiste de soya (planta C3,  $\delta^{13}\text{C} = -26\text{‰}$ , Clapp et al., 2003) y proteína animal derivada principalmente de harina de pescado (15-25% de proteína,  $\delta^{15}\text{N}=8\text{‰}$ ), el resto de ingredientes incluyen grasas y aceites, vitaminas y minerales.

#### **7.1.4. Camaronicultura**

En AEP, la superficie que ocupa la actividad de la camaronicultura es de 7,750 ha (CESASIN, 2003). Sin embargo, la superficie de hectáreas de engorda que se cultivaron en el 2005 fue de 4,800 ha (1 metro de profundidad), en los ciclos de marzo a junio y de septiembre a noviembre de este mismo año (dos ciclos de cultivo, cada uno de 120 días). Las descargas de nitrógeno de las granjas, se estimaron considerando los volúmenes de recambio diario (3.5%) por hectárea por ciclo (volumen de recambio total  $52 \times 10^3 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ), así como la descarga final de la cosecha (concentración de nutrientes presentes basados en las concentraciones

resultantes: nitrógeno total, amonio, nitratos+nitritos y nitrógeno orgánico), utilizando las siguientes ecuaciones:

(1) Descarga de la granja en  $\text{m}^3 \text{ ciclo}^{-1}$  = [Volumen de estanques en  $\text{m}^3$ ] + [Volumen de estanques en  $\text{m}^3$  x Tasa de recambio diario como fracción del volumen del estanque x Días del ciclo].

(2) Carga de la variable ( $\text{kg ciclo}^{-1}$ ) = Descarga de la granja en  $\text{m}^3 \text{ ciclo}^{-1}$  x Diferencia entre las concentraciones promediadas de la variables en los efluentes e influentes ( $\text{mg L}^{-1}$ , igual a  $\text{g/m}^3$  o  $\mu\text{M}$ ).

Las concentraciones de N en los efluentes en este estudio, promediaron  $195 \mu\text{M}$  para NT,  $143 \mu\text{M}$  para  $\text{NH}_4^+$ ,  $21.4 \mu\text{M}$  para  $\text{NO}_3^-$  y  $28.6 \mu\text{M}$  para NOP, representan una carga de efluentes calculada en 1,350 toneladas de NT por año. Cerca del 75% del NT está en la forma de  $\text{NH}_4^+$ , con menos del 25% como N orgánico y  $\text{NO}_3^-$ .

Los valores de  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  en los efluentes de las granjas de camarón oscilaron de 6.1 a 8.2‰. (Tabla 15). El material particulado determinado ( $8.1 \text{ mg L}^{-1}$ ), con una relación de C/N varió de 5.9 a 9.9, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaron de -25.8 a -23.9‰, y  $\delta^{15}\text{N}$  de 6.1 a 8.5‰, reflejaron valores encontrados en el alimento de camarón (C/N=6.1,  $\delta^{13}\text{C}$ = -23.9‰, y  $\delta^{15}\text{N}$ = 8.05‰).

Tabla 15. Composición isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$  encontrados para efluentes de cultivo de camarón y peces en este estudio y en otras regiones del mundo.

Fuente	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Lugar	Referencias
Estanque de camarón ( $\delta^{15}\text{N}$ -MOP)	+0.9	Ecuador	Cifuentes et al. (1996)
Efluente de cultivo de camarón ( $\delta^{15}\text{N}$ -MOP)	+ 6.0	Moreton Bay, Australia	Preston, I. (2001)
Granjas de peces ( $\delta^{15}\text{N}$ -MOP)	4.11±0.83	Mar Murter, Croacia	Dolenec, et al. (2006)
Cultivo de camarón ( $\delta^{15}\text{N}$ - $\text{NH}_4^+$ )	+7.0	Valle de Culiacán, México	Este estudio

### 7.1.5. Aguas residuales domésticas

En el valle de Culiacán se encuentran localizados tres municipios de Sinaloa: Culiacán, Navolato y Badiraguato. Están asentadas dos ciudades principales, Culiacán y Navolato, así como los poblados Villa Ángel Flores, Villa Adolfo López Mateos, Aguaruto, Villa Juárez, San Pedro, Sataya, Villamoros y Altata. Además existen pequeñas poblaciones diseminadas con variada densidad de habitantes. En total suman 1,005,159 habitantes (INEGI, 2006). Un habitante produce cerca 2.19 kilogramos de nitrógeno por año en sus aguas residuales (USEPA, 2002; Páez-Osuna et al., 2001), por tanto en total se producen alrededor de 2,203 toneladas de nitrógeno por año en el valle de Culiacán.

La región tiene una capacidad instalada para el tratamiento de las aguas residuales municipales de  $1880 \text{ L s}^{-1}$  (el 70% de efluentes crudos; CEAPAS, 2003). Estos sistemas de tratamiento producen  $1,531 \text{ L s}^{-1}$  de efluentes primarios con una concentración de nitrógeno total de 571 a  $928 \mu\text{M}$  (anónimo, 2003). Con la puesta en marcha de la planta de tratamiento de aguas negras en Culiacán, las descargas al río Culiacán disminuyeron significativamente. La mayor parte de los efluentes tratados se descargan en la laguna de Santa María. Sin embargo, la ciudad de Navolato, así como los poblados San Pedro y Aguaruto, descargan sus

aguas residuales en laguna de Altata Ensenada del Pabellón vía principalmente el río de Culiacán y drenes. Con una concentración promedio de  $1,857 \mu\text{M}$  ( $26 \text{ mg de N L}^{-1}$ ), que está sobre el límite nacional de la descarga,  $714.3 \mu\text{M}$  ( $10 \text{ mg de N L}^{-1}$ ) (SEMARNAP, 2003), la carga de nitrógeno derivado de las aguas residuales crudas se estima en 910 toneladas por año. Debido a que el río es la principal fuente de recarga del acuífero, se asume que parte del nitrógeno se infiltra a los mantos freáticos a lo largo del cauce del río y de los drenes. Estas aguas subterráneas también pueden ser afectadas por coliformes y bacterias patógenas.

De acuerdo al censo 2005 (INEGI, 2005), en el valle de Culiacán hay 17,378 casas sin conexión a la red de drenaje municipal. En estas viviendas se estima una población de 78,201 personas produciendo  $171 \text{ toneladas N año}^{-1}$  ( $2.19 \text{ kilogramos de N año}^{-1}$  per capita; USEPA, 2002). Dos terceras partes de los efluentes de esta población son descargados a los sistemas sépticos residenciales ( $120 \text{ toneladas de nitrógeno por año}$ ) y el resto directamente al río Culiacán o a las lagunas costeras adyacentes. Usando el modelo propuesto por Valiela et al. (1997), la carga de nitrógeno de sistemas sépticos puede ser estimado considerando las pérdidas que ocurren hasta la llegada a las aguas subterráneas. Ellos establecen que el 40% de la carga inicial se pierde en la fosa séptica, posteriormente el 34% es perdido al infiltrarse hacia los mantos freáticos y finalmente un 35% es perdido en el acuífero. Para una carga inicial estimada en  $120 \text{ toneladas de N}$  multiplicada por los factores  $0.6 \times 0.66 \times 0.65$ , se estima que  $31 \text{ toneladas de nitrógeno}$  son incorporadas a las aguas subterráneas desde las poblaciones asentadas sobre el valle.

Por otro lado, la laguna de Chiricahueto recibe aproximadamente 10% de aguas residuales no tratadas de efluentes domésticos sin tratar provenientes de la Cd. de Culiacán. Considerando las cargas de NT que llegan a Chiricahueto, se estima que el aporte de N asciende a  $156 \text{ toneladas por año}$  desde estos efluentes. La mayor parte del N es como NOD (60% del NT) con el resto de  $\text{NH}_4^+$  ( $700 \mu\text{M}$ ) como forma dominante de NID. Las altas concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  resultaron de

la amonificación durante las primeras etapas de degradación de material orgánica en los efluentes domésticos.

Los altos valores de  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  que promediaron 16.1‰ resulta como consecuencia de la volatilización predominante de  $\delta^{14}\text{N-NH}_4^+$ . La degradación de los efluentes domésticos ocurre durante el transporte hacia la laguna, lo cual es evidenciado por un fuerte olor a amoníaco alrededor del canal de desagüe. Diferentes estudios se ha observado que los desechos domésticos tienen una señal de >10‰ debido a las transformaciones que modifican la composición isotópica del N (Heaton, 1986; Minagawa y Wada, 1986; McClelland et al., 1997; Jordan et al., 1997) (Tabla 16). Los valores promediados de  $\delta^{15}\text{N}$  para la MOP ( $10.6\pm 1.9\%$ ) estuvieron en el rango de valores típicamente reportados para los desechos domésticos. Sin embargo, los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para la MOP ( $-27.6\pm 3\%$ ) fueron más bajos respecto a los valores típicamente registrados para orgánicos terrígenos y desechos domésticos de -26.5‰ (-28 a -23‰) (Wada et al., 1987; Andrews et al., 1998). Sin embargo, los valores en este estudio fueron comparables a los encontrados en la región previamente (de -29 a -27‰) por Ruiz-Fernández et al. (2002). De acuerdo a lo analizado anteriormente el sistema AEP recibe de descarga directa, aproximadamente 910 ton N año<sup>-1</sup>, mientras que la laguna Chiricahueto recibe 156 ton N año<sup>-1</sup>.

Tabla 16. Composición isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$  registrado para efluentes sépticos y de aguas residuales de este estudio y otras regiones del mundo.

Fuente	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	Lugar	Referencias
Desechos animales y humanos ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ )	+10.0 a +20.0	-	Kreitler y Jones, (1975)
Efluentes sépticos ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ )	+ 9.5	Inglaterra	Wells y Krothe (1989)
Efluentes sépticos	+ 6.0	Sierra Pelona, California, U.S.A.	Williams et al. (1998)
Aguas residuales crudas	+ 5.1	Moreton Bay, Australia	Dennison y Abal, (1999)
Efluentes sépticos y de animales	+3.0 a +5.0	Bahía Waquoit, U.S.A.	Valiela et al. (2000)
A. Residuales	+ 9.2	Moreton Bay, Australia	Dennison & Abal, (2000)
A. Residuales crudas	+ 5.1	Moreton Bay, Australia	Jones et al. (2001)
A. Residuales tratadas	+ 9.1	Moreton Bay, Australia	Jones et al. (2001)
Tratamiento secundario	+25.3±1.4 a 13.5±0.63	Ocean Reef, Australia	Gartner et al. (2002)
A. Residuales ( $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ )	+4.3 a 10.4	Brittany, Francia	Widory et al. (2004)
A. Residuales ( $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ )	+10.6	Estuarios del Mar del Norte Inglaterra	Ahad et al. (2006)
Efluentes domésticos ( $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ )	+ 16.1	Valle de Culiacán	Este estudio

### 7.1.6 Aguas subterráneas

En total la entrada de nitrógeno al agua subterránea desde la cuenca de captación del acuífero del río Culiacán es estimada entre 2,525 y 7,970 toneladas N año<sup>-1</sup>. La principal fuente es la agricultura (82-88% del total), seguida por industria del ganado (9-11%), el deposito atmosférico 4-5% y finalmente los efluentes

domésticos con 0.5-1%. En este estudio, las concentraciones de nitrógeno en los pozos más cercanos a la zona costera promediaron 494  $\mu\text{M}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ .

De acuerdo a la CNA (2002), el acuífero descarga  $70.26 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1}$  de agua subterránea a lo largo de 124 km de línea de costa ( $0.57 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ año}^{-1} \text{ km}^{-1}$ ). La dirección predominante del flujo subterráneo es de oriente a poniente (de la sierra hacia el litoral). Aplicando la ley de Darcy, el acuífero descarga subterráneamente a lo largo de la franja costera comprendida entre los ríos Culiacán y San Lorenzo (cerca de 124 km de litoral) un volumen de 70.26 millones de  $\text{m}^3 \text{ año}^{-1}$ . Además el acuífero tiene un dren a través del río Culiacán con un gasto mínimo estimado de  $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , observado en el tramo comprendido entre la ciudad de Navolato y el vado que comunica al poblado de Sataya con el de Iraguato, municipio de Navolato.

En este estudio, las concentraciones de NT en los pozos de aguas subterráneas más cercanas a la zona costera promediaron 494  $\mu\text{M}$ . Por lo que se estima una descarga de 485 toneladas  $\text{año}^{-1}$  hacia la zona costera. Los nitratos constituyeron la fracción más abundante. Esto como resultado de una mayor contribución de las actividades agrícolas, pero también evidencia que el acuífero tiene condiciones redox predominantemente oxidantes. Se estima que entre 23-44% de la carga anual de nitrógeno al acuífero es removido del acuífero vía las descargas naturales y por el bombeo de las aguas subterráneas (CNA, 2002). La mayor parte de la entrada de nitrógeno al acuífero es convertida a  $\text{N}_2\text{O}$  o  $\text{N}_2$  por la desnitrificación y el resto es mantenido almacenado en el acuífero. La cuantificación de la desnitrificación es uno de los cálculos con mayor incertidumbre en el balance del nitrógeno (Panek et al., 2000).

Los resultados del análisis isotópico de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  fue de 2.91 a 18.30‰ en pozos sobre campos agrícolas (493 a 607  $\mu\text{M NO}_3^-$ ) y de 6.52 a 29.25‰ para pozos cerca o en los pueblos con un probable aporte de N séptico ( $50 \pm 0.7$  a 114.3  $\mu\text{M}$  de  $\text{NO}_3^-$ ). Basados en estos valores no es posible estimar la contribución relativa de las fuentes de N, aunque se asume que las operaciones de la agricultura intensiva

es la principal fuente de N. Otros estudios de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  en aguas subterráneas, dependiendo de la fuente varían entre -15.7 a +31.01 (Tabla 17). Los sitios de desechos sépticos varían entre 10 y 22‰, con un valor promedio de 14‰ asociado con el proceso de desnitrificación (Clark y Fritz, 1997; McClelland et al., 1997).

Tabla 17. Composición isotópica de nitratos en aguas subterráneas encontrados en este estudio y otras regiones del mundo.

Fuente	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (‰)	Lugar	Referencias
Ganadería	+9.1 a +11.4	Israel	Kaplan y Magaritz, (1986)
Efluentes sépticos y nitrógeno orgánico mineralizado del suelo	+6.8 a +8.4	Inglaterra	Wells y Krothe (1989)
Desechos de animales	+22.7 a +31.1	Inglaterra	Wilson et al. (1994)
N orgánico del suelo	+5.4 a +9.3	Inglaterra	Wilson et al. (1994)
Fertilizantes	-1.3 a +4.5	Inglaterra	Wilson et al. (1994)
Amonio nitrificado	-15.7 a -5.8	Inglaterra	Wilson et al. (1994)
Agua subterránea	+0 a +0.6	Mecklenburg-Vorpommern, Alemania	Deutsch et al. (2006)
Efluentes sépticos y desechos de animales	+9.7±4.7	Cuenca de Sichuan, China	Li et al. (2007)
Efluentes sépticos y desechos de animales	+ 3.7±2.1	Cuenca Sichuan, China	Li et al. (2007)
Agrícola, ganadera	+6.52 a +33.04	Valle de Culiacán	Este estudio

### 7.1.7. Vía atmosférica

Las altas tasas de fertilización, descomposición de desechos animales y aguas residuales, en combinación con una alta tasa de evapo-transpiración (2,114 mm año<sup>-1</sup>, 1956-1998) (CNA, 2002), resulta en una alta tasa de volatilización de nitrógeno, principalmente en forma de amoniaco. En los campos agrícolas del valle de Culiacán, la alta volatilización de amoniaco causada por una alta

aplicación de fertilizantes, varía muy probablemente varía entre 16.2 y 20 % del fertilizante aplicado (Riley et al., 2001). Por otro lado, las excretas que producen los animales de crianza aportan cantidades considerables de nitrógeno en forma de amonio, dependiendo del animal (36 % para vacunos, porcinos y equinos y 28% para ovicaprinos) y en humanos estimado en un 40%.

En los campos agrícolas de Culiacán esta volatilización es estimada entre 16,950 y 28,370 toneladas año<sup>-1</sup> de N-amoniaco (16.2-20% del N-fertilizante aplicado; Riley et al., 2001). El total de las emisiones de amoniaco desde los desechos animales y domésticos contabilizan 6,067 y 920 toneladas por año, respectivamente. Además del amoniaco, parte de las emisiones gaseosas de N a la atmósfera se presentan como NO y N<sub>2</sub>O (Tabla 18).

Parte de este nitrógeno emitido por la cuenca a la atmósfera, es retornado a la misma cuenca. La deposición atmosférica de nitrógeno fue calculada multiplicando el volumen de precipitación por hectárea en la región (6,580 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) por la concentración promedio del contenido de nitrógeno total en agua de lluvia. Durante la realización de este estudio se recolectaron y analizaron muestras de agua de lluvia en estaciones localizadas en un área urbana y otra agrícola. Las concentraciones variaron desde 41.4 a 76.4 µM de nitrógeno total. Por lo tanto, las tasas de deposito atmosférico fueron estimadas entre 3.82-7.04 kg N ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>. Valiela et al (1997) sugieren que la tasa de depositación seca pueda representar la misma cantidad que la depositación húmeda, así que la tasa total asciende entre 7.64 – 14.08 kg de N por hectárea por año.

Basado en estos resultados y en la extensión de la subcuenca de 947,400 hectáreas (CNA, 2002), la entrada de N por depositación atmosférico a la subcuenca es de 10,280 toneladas año<sup>-1</sup>. Usando un modelo simple de la exportación (CCNB, 2004) que considera la retención del 62% de N atmosférico en plantas y suelo, se calculó que un aporte de N de 3,910 ton año<sup>-1</sup> son transportadas a la zona costera a través de la cuenca de captación dominada por

la tierras agrícolas y vegetación natural. Además, considerando que entre un 2 y 5% de la carga es potencialmente lixiviado a los mantos freáticos, se estima que entre 127 y 320 toneladas del N atmosférico terminan en las aguas subterráneas. Por otro lado, se estima una depositación atmosférica directa al sistema AEP de 256 toneladas de N por año.

El valor  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  en la zona urbana (-13.8‰) es similar al encontrado por Heaton. (1987, 1990), la cual es atribuida la quema de combustibles fósiles. En un estudio realizado por Heaton (1990), atribuye el valor de  $\delta^{15}\text{N} = -13\text{‰}$  a las emisiones de  $\text{NO}_x$  por vehículos. En el estado de Sinaloa las emisiones de  $\text{NO}_x$  son de 42,930 ton  $\text{NO}_x \text{ año}^{-1}$ , producido por diferentes fuentes no puntuales (7,587), fijas (11,326), vehículos (9,878) y fuentes móviles (14,136) (INE, 1999).

La señal isotópica determinada en las muestras de agua de lluvia, el  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  de la muestra de la zona rural fue de -8.2‰, la cual se relaciona con la producción de  $\text{NO}_x$  causada por nitrificación y denitrificación de suelos agrícolas así como debido al aumento de la temperatura del suelo en épocas cálidas lo cual promueve la producción de  $\text{NO}_x$  (Moore, 1977; Gao, 2002).

En la muestra de agua de lluvia de la zona urbana el valor del  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  (14.93‰) es similar al determinado por Moore (1977) y Heaton (1987), (~15‰). Este valor se atribuye a amonio particulado en la atmósfera. Widory (2007), determinó que la señal isotópica del  $^{15}\text{N}$  de la combustión de gas natural, en dos estaciones, fue de 12.6 y 15.4‰. En Sinaloa el amonio que se emite a la atmósfera es de 68,483 ton  $\text{NH}_3 \text{ año}^{-1}$  (INE, 1999) de las cuales 80% corresponde a la actividad ganadera con, 8 % a emisiones domésticas con y 12% a fertilizantes.

Tabla 18. Composición isotópica de  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  y  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  de agua de lluvia en el área de estudio y otras regiones del mundo.

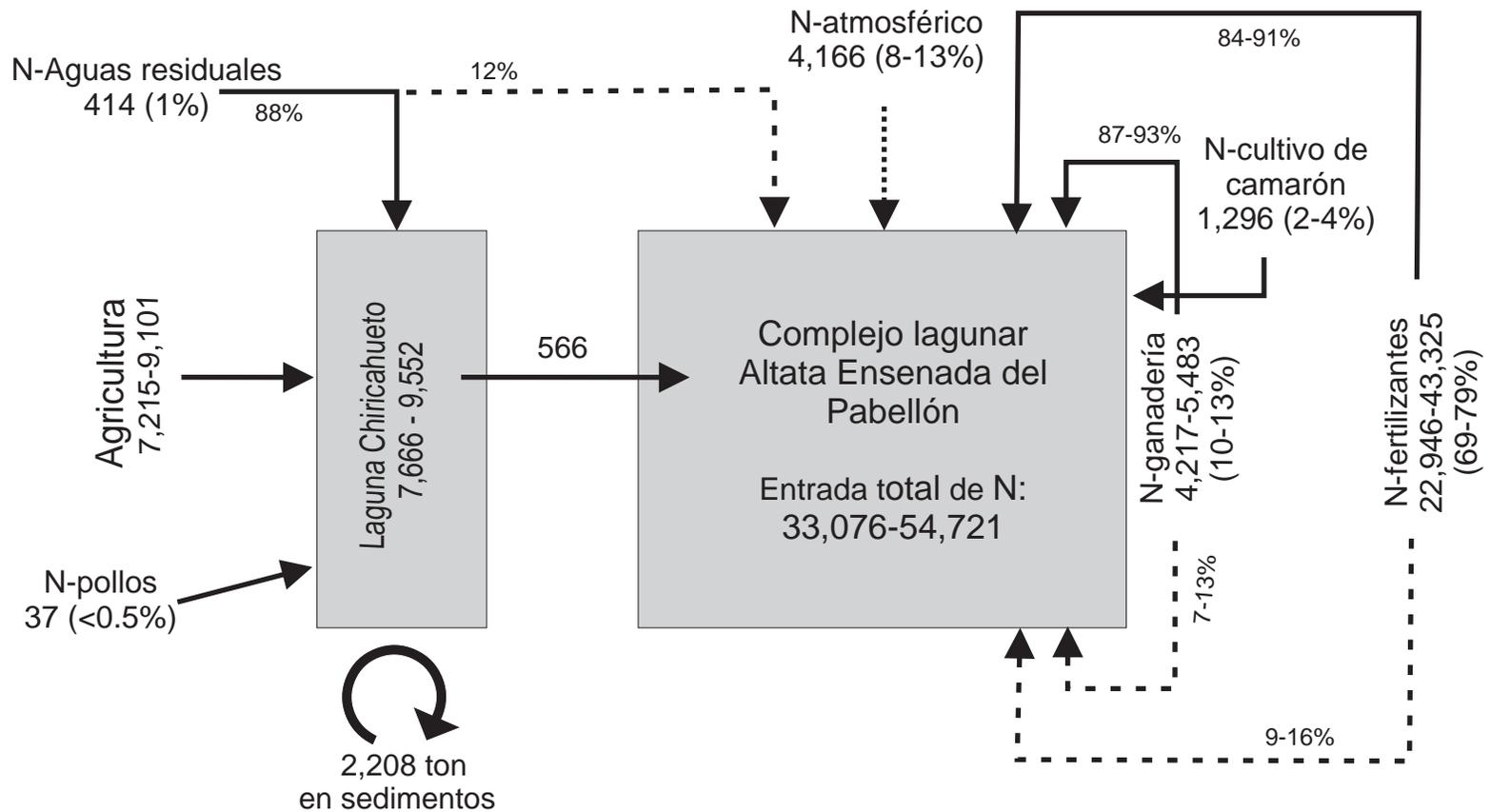
Fuente	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (‰)	$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ (‰)	Lugar	Referencias
Depositación atmosférica	+2 a +8	-	Nebraska, U.S.A.	Gormly y Spalding, (1979)
Depositación atmosférica	-2.0 a +4.7	-12.5 a +3.6	Aguas costeras del Océano Atlántico	Paerl y Fogel, (1994)
Lluvia ligera (combustión de carbón)	> +6.0	-	Guiyang, China	Xiao y Liu, (2002).
Lluvia ligera (origen marino)	+ 4.1	-	Guiyang, China	Xiao y Liu, (2002).
Lluvia ligera (desechos de ganadería y fertilizantes de amoníaco)	-	-22.0 a -1.7	Guiyang, China	Xiao y Liu, (2002).
Depositación atmosférica	+ 0.1	-	Mecklenburg-Vorpommern, Alemania	Deutsch et al. ( 2006)
Desechos animales y fertilizantes		-13.4 a +2.3	Cuenca Sichuan, China	Li et al. (2007)
Emisión de NOx por combustión	-10.2 a -4.4	-	Cuenca Sichuan, China	Li et al.( 2007)

## 7.2. Adición de nitrógeno y consecuencias ambientales

La figura 11 esquematiza las entradas de N al complejo lagunar AEP provenientes de las diversas actividades antropogénicas. Las entradas totales de N fueron estimadas entre 33,076 y 54,721 toneladas año<sup>-1</sup>. Cerca del 80% de la entrada del N a AEP es a través de descargas superficiales vía canales naturales o artificiales, 7-14% vía agua subterránea y el resto por deposición atmosférica directa. Las actividades agrícolas contribuyen con 69 a 79% de la entrada total de N, la ganadería contribuye con un 10-13%, la depositación atmosférica con un 8-13 %, la camaronicultura con un 2-4%, las aguas residuales domésticas con un 1% y la industria avícola <1%.

El porcentaje de la entrada del NID es de 60% (40% como NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y 20% como NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de la entrada del N total). El N orgánico resultó ser el 40% restante, del cual el 90% es como NOD. Los nitratos constituyen la forma preferida de los productores primarios de los ecosistemas marinos (Duce et al., 1991; Fisher et al., 1992; Paerl y Fogel, 1994;). Sin embargo el amonio, es oxidado en la columna dentro del sistema AEP, lo cual ocurre desde el mezclado de los efluentes con las aguas marinas. De acuerdo con múltiples estudios las formas de NID y parte del NOD son potencialmente asimilables por el fitoplancton y otras plantas acuáticas, y pueden contribuir a la eutrofización de las aguas a donde son descargados (Soetaert y Herman, 1995; Páez-Osuna et al., 1998; Trimmer et al., 2000; Middelburg y Nieuwenhuize, 2001; Wolfe et al., 2001; Soto-Jiménez, et al., 2003a).

La demanda de N en las aguas de EP fue estimada considerando la productividad neta anual para lagunas costeras subtropicales de la región Pacífico de México (880 a 2,660 ton C ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>; Knoppers, 1994), equivalente a 154 a 450 kg de N ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>. Para un área de la laguna de 33,000 ha, los requerimientos de N en la laguna es estimado a ser de 5,120 a 13,200 ton de N año<sup>-1</sup>. Sin embargo, de acuerdo con De La Lanza y Flores-Verdugo (1998), la productividad neta anual en EP es cerca de 8,400 kg C ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>, equivalente a 1.48 ton N ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>.



4,892 - 6,775 ton : es tomado por los productores primarios y asimilado en la cadena trófica.

Figura 11. Entradas de N al complejo lagunar AEP provenientes de las diversas actividades antropogénicas que se llevan a cabo en la cuenca del río Culiacán. Las flechas con líneas continuas se refieren a los flujos superficiales y atmosféricos y las flechas con líneas discontinuas a los flujos sub-superficiales (ton N año<sup>-1</sup>).

El aporte de N antropogénico es de 0.812 ton N ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>, cantidad que lo convierte en el principal aporte de nitrógeno al exceso de la productividad primaria (60 – 75% del demanda adicional).

Esta entrada de N adicional (150-450 kg N ha<sup>-1</sup> año<sup>-1</sup>) induce que los florecimientos de fitoplancton ocurran todo el año, principalmente dentro de la laguna Chiricahueto y en las áreas cercanas a las descargas de nutrientes. Aún así, la elevada producción de fitoplancton no limita completamente el crecimiento de microalgas y plantas vasculares, las cuales pueden asimilar tanto el NID como el NOD del agua y N de los sedimentos. Los florecimientos de microalgas ocurren principalmente durante la primavera de cada año (Izaguirre-Ochoa et al., 2002). El incremento de las cargas de N que producen altas cantidades de materia orgánica afecta la transparencia del agua, incremento de la hipoxia y con la pérdida de especies pesqueras comercialmente importantes en la laguna EP (Flores-Verdugo y De La Lanza, 1993; De La Lanza y Flores-Verdugo, 1997; Soto-Jiménez et al., 2003; INEGI, 2005).

### 7.3. Contribuciones relativas de nitrógeno

La señal isotópica en el NID y el fitoplancton de la MOP en el cuerpo de agua con múltiples fuentes de nutrientes contienen, en teoría, diferentes proporciones de estas fuentes.

En este estudio, el  $\delta^{15}\text{N}$  resultante de la contribución relativa de cada fuente de nitrógeno al complejo lagunar AEP fue estimado usando la ecuación de balance de masas:

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{AEP}} = [(\delta^{15}\text{N})(X_{\text{entrada}})]_{\text{agricultura}} + [(\delta^{15}\text{N})(X_{\text{entrada}})]_{\text{aguas residuales}} + [(\delta^{15}\text{N})(X_{\text{entrada}})]_{\text{industria avícola}} + [(\delta^{15}\text{N})(X_{\text{entrada}})]_{\text{ganadería}} + [(\delta^{15}\text{N})(X_{\text{entrada}})]_{\text{camaronicultura}}$$

Donde  $\delta^{15}\text{N}_{\text{AEP}}$  corresponde a la señal isotópica para  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  o  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  en la fracción disuelta o  $\delta^{15}\text{N-MOP}$  para material particulado, y X la fracción de la contribución de N por cada fuente de nitrógeno identificado. Para diferentes

efluentes no todas las especies fueron analizadas. El  $\delta^{15}\text{N}$  en la depositación atmosférica no fue incluido. Para diferentes efluentes no todas las especies fueron analizadas.

De acuerdo con los resultados del balance de masas (Tabla 19), se estimó que el valor de  $\delta^{15}\text{N}$  para el conjunto de los efluentes que llegan al sistema estaría en el rango de +2.8 a +10 ‰ para  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ , +9.7 a +11.7‰ para  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  y entre +2.6 a +4.9‰ para  $\delta^{15}\text{N-MOP}$ . La Tabla 11 resume las composiciones isotópicas encontradas dentro del complejo lagunar AEP para las diferentes estaciones climáticas. Estos valores oscilaron de 4.4 a 6.5‰ para  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ , 12.9 a 20.9‰ para  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  y de 4.4 a 10‰ para  $\delta^{15}\text{N-MOP}$ . Los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  predichos por el balance de masas son menores al de las composiciones isotópicas determinadas dentro del sistema (Figura 12 y 13).

Sin embargo, es muy importante mencionar que no se espera que un simple balance de masas involucrando las cantidades de nitrógeno aportadas y sus composiciones isotópicas correspondan necesariamente a lo encontrado en el ambiente. Esto es mucho más complejo, debido a que además de las múltiples fuentes incidiendo en el complejo, ocurren múltiples procesos simultáneamente en la columna de agua y en los sedimentos, tales como nitrificación, denitrificación, reciclado de nitrógeno en los sedimentos, asimilación de nitrógeno por la biota (Kreitler, 1975; Cline y Kaplan, 1975; Kreitler et al., 1978; Valiela y Teal, 1976; Gormly y Spalding, 1979; Wada, 1975; Valiela et al., 1997; Robinson, 2001). La mayoría de estas reacciones biogeoquímicas producen cambios en la concentración y en las especies químicas del nitrógeno orgánica e inorgánico presente y un fraccionamiento de su composición isotópica (Kreitler, 1975; Kreitler y Jones, 1975; Gormly y Spalding, 1979).

Estos procesos involucran pérdidas de N o transformación de especies, como por ejemplo la volatilización de amoníaco a la atmósfera desde la columna de agua,

difusión de amonio desde los sedimentos derivados de la descomposición de materia orgánica (diagénesis), la asimilación de N reactivo por los productores primarios (conversión de NID a MOP), la nitrificación de amonio, la denitrificación del nitrato empleado en la diagenesis en sedimentos reducidos. Además de mezclas físicas por transporte de mareas que producen fraccionamiento para las señales de  $\delta^{15}\text{N}$ , principalmente para valores altos.

En el caso del carbono particulado son menos los procesos que modifican sus composiciones isotópicas y su efecto es menor. Aún así, se encontraron valores más altos de  $\delta^{13}\text{C}$  en la MOP dentro de la laguna EP a los estimados mediante la ecuación. Esto se relaciona a una transformación de MO terrestre a MO marina. De hecho, el  $\delta^{13}\text{C}$ -MOP y los valores de la relación C/N de la laguna EP, indican que la MO es principalmente de origen fitoplanctónico con un valor final típico de -20‰ y 7.8, respectivamente (Goericke y Fry, 1994). La MOP con múltiples fuentes de nutrientes contiene proporciones variables de estas fuentes, pero es dominado por la MO marina, como se demostró en resultados previos de relación C/N,  $\delta^{13}\text{C}$  y  $\delta^{15}\text{N}$  en sedimentos de la Laguna Chiricahueto (Soto- Jiménez et al., 2003c).

Tabla 19.  $\delta^{15}\text{N}$  para el “pool” de las aguas que llegan al sistema AEP en función de la especie química ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  y N-MOP), cantidad de aporte ( $\text{ton N año}^{-1}$ ) y su señal isotópica que presentan.

Efluente	Nitratos				Amonio				MOP			
	Min	Max	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$		Min	Max	$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$		Min	Max	$\delta^{15}\text{N-MOP}$	
Agricultura	13,559	23,663	1.4	2.8	0	0	-	-	625.8	1,092.2	1.2	3.8
A. Residuales	0	0	-	-	138	138,3	15.8	16.4	7.3	7.38	10.5	10.7
Ind. Avícola	0	0	-	-	13.7	13.7	12.1	13.9	2.96	2.96	9.2	10.6
Ganadería	472	573	10.6	12.6	1,062.7	1,290.6	12.1	13.9	39.4	47.8	7.9	12.5
Cultivo de camarón	0	0	-	-	972.0	972.0	6.0	8.0	181.4	181.4	5.7	9.3
Aguas subterráneas	2,417	7,623	12.55	33.36	0	0	-	-	0	0	-	-
Lluvia	469	469	-13.8	-8.2	30	30	14.9	14.9	0	0	-	-
Total	16,917	32,328			2,217	2,445			856.8	1331.6		
$\delta^{15}\text{N}$ Calculado	2.8	10.0			9.7	11.7			2.6	4.9		

- Sin señal isotópica

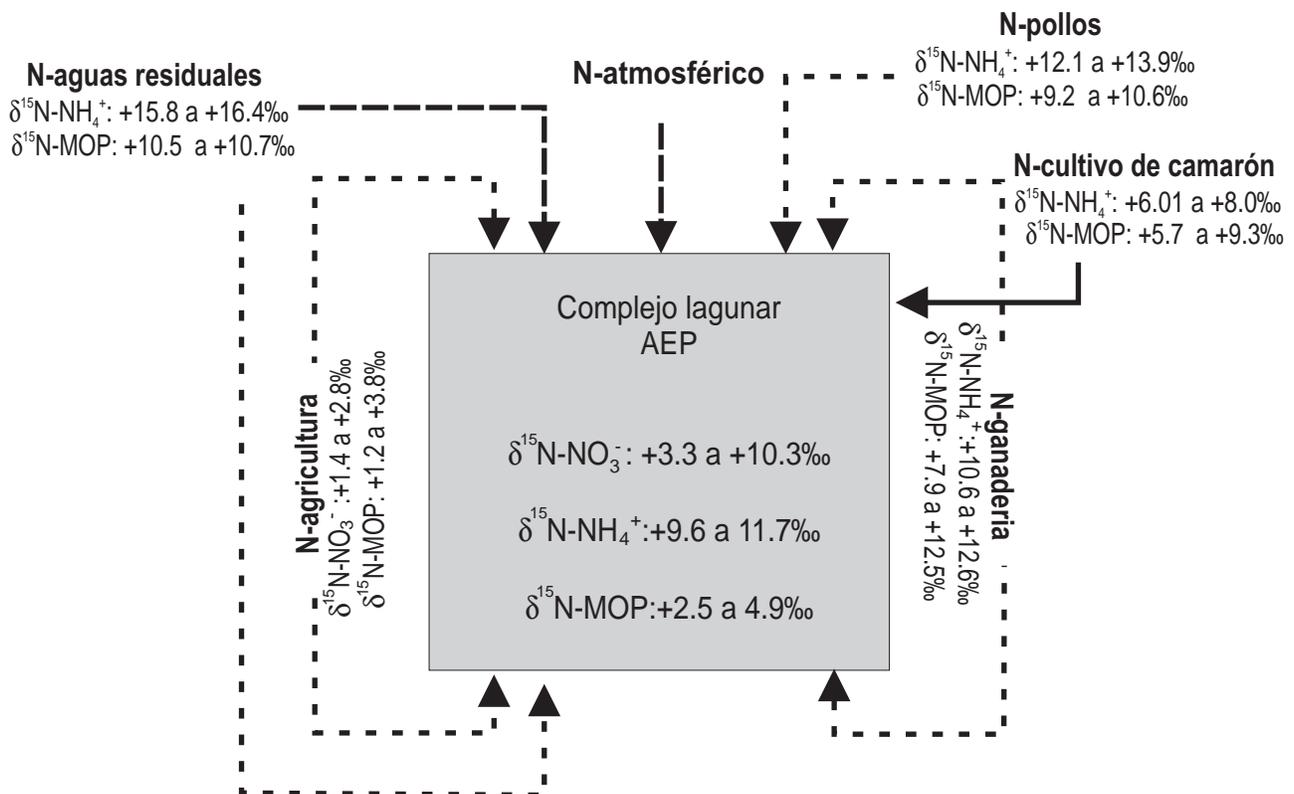


Figura 12. Predicción de los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  para el sistema AEP por el balance de masas.

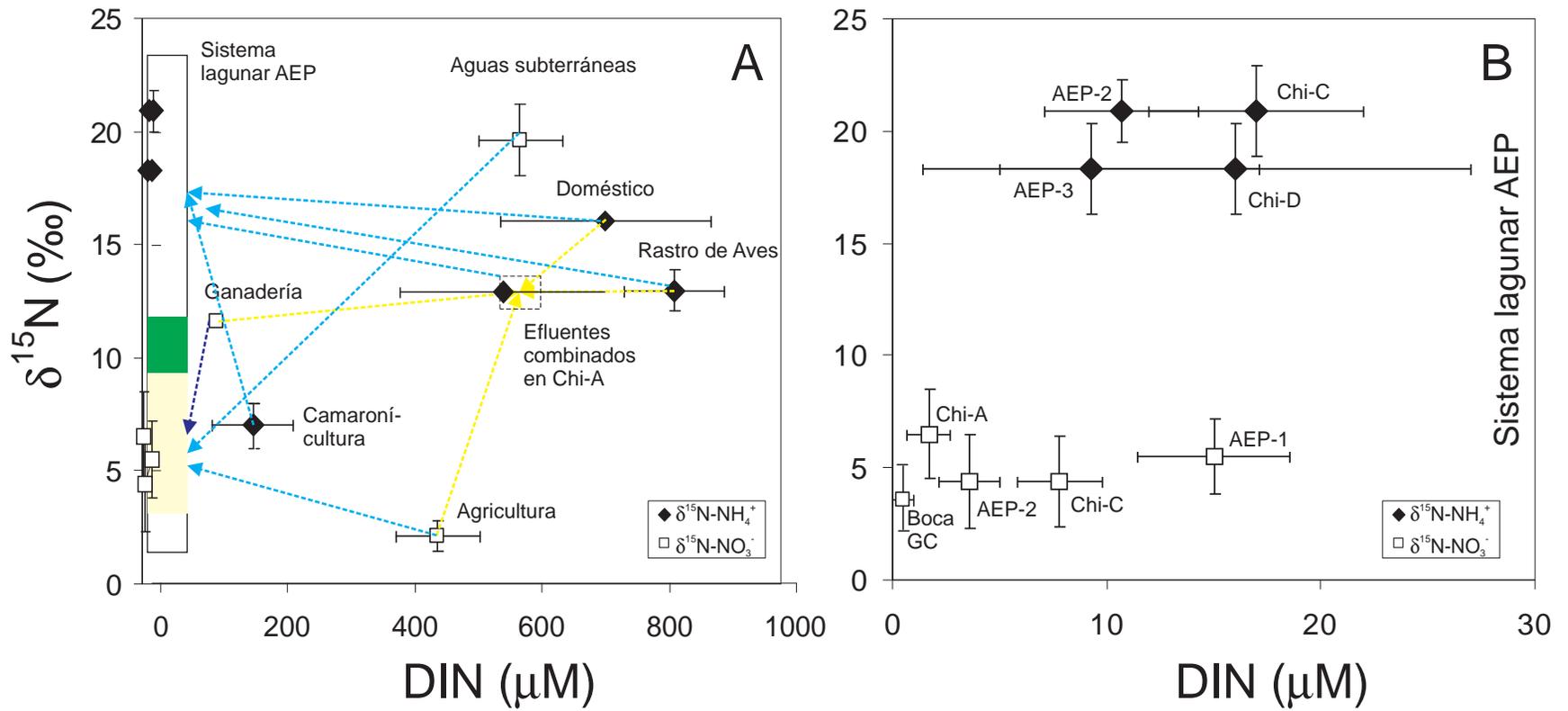


Figura 13. Concentración de nitrógeno inorgánico disuelto (amonio + nitratos) y composición isotópica de la especie dominante de N.

## 8. CONCLUSIONES

1. Las fuentes de nitrógeno identificadas y caracterizadas que llegan al complejo lagunar AEP fueron: la agricultura (69 a 79%), la ganadería (10-13%), el cultivo de camarón (2-4%), los desechos domésticos (1%) y la industria alimenticia representada por una procesadora de aves (<1%), además de la atmosférica (8-13%). Las entradas totales de N fueron estimadas entre 33,070 y 54,680 toneladas año<sup>-1</sup>, con un 80% a través de descargas superficiales vía canales naturales o artificiales, de 7-14% vía agua subterránea y el resto por depositación atmosférica directa. La mayor cantidad de N es como N orgánico (40%), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (40%) y NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (20%). Más del 90% del N orgánico se encuentra disuelto. Los fertilizantes empleados en la agricultura resultaron ser la mayor fuente de nitrógeno en el sistema lagunar AEP. El nitrógeno orgánico y los nitratos constituyeron las principales formas químicas del N antropogénico.
2. El  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  de los efluentes agrícolas está relacionado con los fertilizantes sintéticos que oscilan entre -3‰ a +3 ‰. Su relación C/N (14-20) y los isótopos de N y C (+1.2 a +3.8‰, -19.6 a -19.0‰, respectivamente) del material particulado de los efluentes agrícolas fue consistente con altas contribuciones de materia orgánica en descomposición de suelos agrícolas. Particularmente, los valores del  $\delta^{13}\text{C-MOP}$  reflejaron una contribución proporcional de plantas tipo C4 planta como maíz y caña de azúcar y de plantas tipo C3 como frijol soya y hortalizas cultivadas en el valle de Culiacán. Los desechos domésticos y animales estuvieron caracterizados por sus altas cantidades de nitrógeno orgánico (>60%) y altos niveles de amonio como resultado de la descomposición bacteriana de la materia orgánica. La alta volatilización del  $\delta^{14}\text{N-NH}_3$  que ocurre durante el transporte de los efluentes a la laguna, permite el enriquecimiento de los valores de  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  (+11.6 a +16.1‰). En general, el MOP reflejo relaciones de C/N (5.3 a 21.1) y huellas isotópicas ( $\delta^{13}\text{C}$  -30.6 a -21.4‰ y  $\delta^{15}\text{N}$  +6.1 a +12.5‰) relacionadas con sus dietas. Las variaciones de las

especies químicas del N y las composiciones isotópicas de los diferentes efluentes, permitieron identificar y cuantificar las diferentes fuentes de N al sistema AEP.

3. Un análisis de la cantidad, especiación (disponibilidad) y de la composición isotópica de las fuentes de N descargadas en el sistema AEP, provee información muy útil sobre como las diferentes actividades antropogénicas realizadas en la cuenca de captación están impactando al ecosistema. Esto es de vital importancia para el desarrollo de estrategias de manejo de la zona costera y de regulación de las actividades productivas.
4. De las diferentes especies del NT (6.3 a  $>2000 \mu\text{M}$ ) estudiadas dentro del sistema AEP, el NOD representó más del 50%, el NID entre el 16.7 y 40.8% y el NOP entre el 0.9 y 6.1%. Las concentraciones de NID presentan una clara tendencia a disminuir desde el interior de la laguna Chiricahueto ( $>500 \mu\text{M}$ ) hacia la boca con el Golfo de California ( $<10 \mu\text{M}$ ). La mayor disminución del NID se observa dentro de la misma laguna Chiricahueto lo cual confirma su importancia como regenerador de este nutriente. El  $\text{NH}_4^+$  representó entre 64 y  $\sim 100\%$  del NID dentro de Chiricahueto (disminuyendo desde  $565 \pm 160$  a  $13.7 \pm 5 \mu\text{M}$ ). En las estaciones de la laguna EP cercanas a Chiricahueto (AEP-1 a AEP-3), el  $\text{NH}_4^+$  representó más del 50% del NID para las diferentes épocas de muestreo. En las estaciones del centro de la laguna AEP, en la Bahía de Altata y en la boca del Golfo de California se presentó una predominancia de nitratos.
5. Aunque los nitratos constituyen la forma preferida por los productores primarios de ecosistemas marinos, el  $\text{NH}_4^+$  al ser oxidado en la columna de agua y el NOD al ser descompuesto dentro del sistema AEP, son también fuentes potencialmente asimilables por el fitoplancton y otras plantas acuáticas. Este aporte adicional al ser requerido para la productividad de las lagunas costeras subtropicales en la región Pacífico de México ( $400 \text{ kg de N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ ), estimado en  $812 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ , representa mas del doble del necesario por los productores primarios en un ambiente costero

- subtropical oligotrófico. Este aporte en exceso contribuye notablemente a los procesos de eutrofización dentro de las aguas del sistema lagunar AEP.
6. Basados en el balance de masas considerando la cantidad de N aportado por las diferentes fuentes y sus composiciones isotópicas en las especies dominantes, se estimó el valor de  $\delta^{15}\text{N}$  en las aguas de sistema AEP. De acuerdo a los resultados, el rango para  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  varía de +3.3 a +10.3‰, para  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  de +9.6 a +11.7‰ y para  $\delta^{15}\text{N-MOP}$  entre +2.6 y +4.9‰. Los valores determinados dentro del complejo lagunar fueron de 4.4 a 6.5‰ para  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ , 12.9 a 20.9‰ para  $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$  y de 4.4 a 10‰ para  $\delta^{15}\text{N-MOP}$ . Estos valores son comparativamente mayores a los  $\delta^{15}\text{N}$  predichos por el balance de masas. Estos cambios pueden ser atribuidos a una serie de complejos procesos biogeoquímicos ocurriendo en la columna de agua y en los sedimentos, los cuales producen cambios tanto en la concentración y especies químicas del nitrógeno como en composición isotópica. Es por tanto, necesaria la realización de estudios más detallados que permita ponderar el efecto de cada proceso en el fraccionamiento del nitrógeno dentro los cuerpos costeros.
  7. El análisis del MOP en el sistema AEP, revela que la relación C/N (8.3 a 9.1) así como la composición isotópica del C (-24.03 a -21.6‰) es principalmente derivada de materia orgánica sintetizada por los productores primarios.

## 9. REFERENCIAS

- Ahad, J.M.E., Ganeshram, R.S., Spencer, R.G.M., Uher, G., Upstill-Goddard, R.C., y Cowie, G.L. 2006. Evaluating the Sources and fate of anthropogenic dissolved inorganic nitrogen (DIN) in two contrasting North Sea Estuaries. *Science of the Total Environment*. 372: 317-333.
- Aitkenhead, J.A y McDowell, W.H. 2000. Soil C:N ratio as a predictor of annual riverine DOC flux at local and global scales. *Global Biogeochemical Cycles*. 14: 127-138
- Andrews, J.E., Greenaway, A.M. y Dennis, P.F. 1998. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of Organic matter in poorly flushed, tropical estuary: Hunts Bay, Kingston Harbour, Jamaica. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 46: 743-756.
- Aravena, R., y Robertson, W.D., 1998. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater, B: study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water*. 36: 975-982.
- APHA-AWWA-WPCF, 1989. Standard methods for the examination of water and wastewater 17<sup>th</sup> edition. 270-271.
- Barrie, A., y Prosser, S.J.1996. Automated Analisis of light-element stable isotopes ratio mass spectrometry. In Boutton TW, Yamasaki S. (eds) *Mass spectrometry of soils*. Marcel Dekker, New York, pp 1-46.
- Bendschneider, K., y Robinson, R. 1952. A new spectrophotometric method for the determination of nitrite in sea water. *Journal of Marine Research*. 1: 87-96.
- Beman, J.M., Arrigo, K., y Matson, P.A. 2005. Agricultural runoff fuels large phytoplankton blooms in vulnerable areas of the ocean. *Nature*. 434: 211-214.
- Boyer, E.W., Goodale, C.L., Jaworski, N.A. y Howarth, R.W. 2002. Anthropogenic nitrogen sources and relationships to riverine nitrogen export in the northeastern U.S.A. *Biogeochemistry*. 57/58: 137-169.
- Carmichael, R.H., Rutecki, D., Annett, B., Gaines, E., y Valiela I. 2004. Position of horseshoe crabs in estuarine food webs: N and C stable isotopic study of foraging ranges and diet composition. *Journal of Experiment Marine Biology and Ecology*. 299: 231-253.
- Carmichael, R.H., Annett, B., y Valiela, I. 2004b. Nitrogen loading to Pleasant Bay, Cape Cod: application of models and stable isotopes to detect nutrient enrichment of sturaries. *Marine Pollution Bulletin*. 48: 137-143.
- Carruthers, T.J.B., van Tussenbroek, B.I. y Dennison, W.C. 2005. Influence of submarine springs and wastewater on nutrient dynamics of Caribbean seagrass meadows. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 46: 743-756. 64: 191-199.
- Cifuentes, L.A., Con, R.B., Solórzano, L., Cardenas, W., Espinoza, J. y Twilley, R.R. 1996. Isotopic and elemental variations of Carbon and Nitrogen in a Mangrove Estuary. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 43:781-800.
- Clark, I. y Fritz, P. 1997. *Environmental isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers. New York.

- Clapp, C.E., Allmaras, R.R., Molina, J., Hayes, M., Chen, Y., y Layese, M.F. 2003. Use of stable isotopes to study dynamics of soil and water carbon and nitrogen. *Agronomy Abstracts*. S03-clapp571277-oral.
- Cline, J.D. y Kaplan, I.R. 1975. Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the eastern tropical North Pacific Ocean and *Marine Chemistry*. 3:271-299.
- Cloern, J.E. 2001. Our evolving conceptual model of the coastal eutrophication problem. *Marine Ecology Progress Series*. 210: 223–253.
- CNA y SEMARNAP. 1996. Estudio de Clasificación del Río Culiacán, en el Estado de Sinaloa. Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Comisión Nacional del Agua. Subdirección General Técnica. Gerencia y Saneamiento y Calidad del Agua. Diciembre, 1996.
- Comisión Nacional del Agua (CNA). 2002. Determinación de la disponibilidad de agua en el Acuífero Río Culiacán, Estado Sinaloa. Subdirección General Técnica. Gerencia de Aguas Subterráneas. Subgerencia de Evaluación y Modelación Hidrogeológica. México, D.F.
- Comité Estatal de Sanidad Acuícola de Sinaloa (CESASIN). 2003. Informe Técnico a Diciembre 2003. pp. 34.
- Conservation Council of New Brunswick (CCNB). 2004. Estimating human-derived loading to New Brunswick estuaries: a simple export model, p 30.
- Constanzo, S.D., O'Donohue, M.J., Dennison, W.C., Loneragan, N.R. y Thomas, M. 2001. A new approach for detecting and mapping sewage impacts. *Marine Pollution Bulletin*. 42: 149-156.
- Constanzo, S.D., Udy, J., Longstaff, B., y Jones, A. 2005. Using nitrogen isotope ratios ( $\delta^{15}\text{N}$ ) of macroalgae to determine the effectiveness of sewage upgrades: changes in the extent of sewage plumes over for years in Moreton Bay, Australia. *Marine Pollution Bulletin*. 51: 212-217.
- Conway, E.J. 1939. Quantitative análisis by the microdiffusion method. Crosby, Lockwood & Son: London.
- Cox, R.A., Culkin, F. y Riley, J.P. 1967. the electrical conductivity chlorinity relationship in natural sea water. *Deep Sea Research*. 14: 203-220.
- De la Lanza Espino, G. y Flores Verdugo, F.J. 1998. Nutrient fluxes in sediment ( $\text{NH}_4^-$  and  $\text{PO}_4^{-3}$ ) in NW coastal lagoon Mexico associated with an agroindustrial basin. *Water, Air and Soil Pollution*. 107:105-20.
- Dennison, W. C. y Abal, E. G. 1999. Moreton Bay Study: A Scientific Basis for the Healthy Waterways Campaign. South East Queensland Regional Water Quality Management Strategy Team, Brisbane, 245 pp.(en Jones et al., 2001).
- Deutsch, B., Mewes, M., Liskow, I. y Voss, M. 2006. Quantification of diffuse nitrates inputs into a small river system using stable isotopes of oxygen and nitrogen in nitrate. *Organic Geochemistry*. 37: 1333-1342.
- Dolenec, T., Lojen, S., Dolenec, M., Lambasa, Z., Dobnikar, M. y Rogan, N. 2006.  $^{15}\text{N}$  and  $^{13}\text{C}$ . Enrichment in *Balanus perforatus*: Tracers of Municipal Particulate Waste in the Murter Sea (Central Adriatic, Croatia). *Acta Chimica Slovenica*. 53: 469-476.

- Diario Oficial de la Federación. 28 de agosto de 2000. Tercera sección. 83-91 p.
- Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas E.L., Buat-Menard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R. y Church, T.M. 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemistry Cycles*. 5: 193-259.
- Ecosystems. FAO Fisheries Report Supplement. Bangkok, Thailand. 23-25 June 1986.
- Elsevier Editorial. 2003. Management of eutrophicated coastal ecosystems: a synopsis of the literature with emphasis on theory and methodology. *Ecology Economics*. 47: 1-11.
- Fisher. T.R., Peele, E.R., Ammerman, J.W. y Harding. LW. 1992. Nutrient limitation of phytoplankton in Chesapeake Bay. *Marine Ecology Progress Series*. 82: 51-63.
- Flores-Verdugo, F.J. 1989. Algunos aspectos sobre la ecología, uso e importancia de los ecosistemas de manglar. En *Temas de Oceanografía Biológica en México (De la Rosa-Vélez, J. y González-Farías, F. Eds)*. Universidad Autónoma de Baja California: Ensenada, B.C.N. pp 21-56.
- Flores-Verdugo, F.J., y De la Lanza-Espino, G. 1997. Comparison of carbon, nitrogen and phosphorus fluxes in mexican coastal lagoons. *Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone*. <http://Kellia.nioz.nl>.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2002. Statistical Databases - [www.fao.org/waicent/portal/statistics\\_en.asp](http://www.fao.org/waicent/portal/statistics_en.asp)
- Forsberg, C., 1994. The large-scale flux of nutrients from land to water and the eutrophication of lakes and marine waters. *Marine Pollution Bulletin*. 29: 409-413.
- Gabric, A.J. y Bell P.R.F. 1993. Review of the effects of non-point nutrient loading on coastal ecosystems. *Australian Journal of Marine and Freshwater Research*. 44: 261-283.
- Gao, Y. 2002. Atmospheric nitrogen deposition to Barnegat Bay. *Atmospheric Environment*. 36:5783-5794.
- Garay-Moran R. 2003. Presupuesto global de la carga de nutrientes que reciben los sistemas lagunares costeros de Sinaloa, como herramienta para la gestión ambiental costera. Tesis Maestría. ICMYL-UNAM. p.212.
- Gartner, A., Lavery, P. y Smit A.J. 2002. Use of  $\delta^{15}\text{N}$  signatures of different functional forms of macroalgae and filter-feeders to reveal temporal and spatial patterns in sewage dispersal. *Marine Ecology Progress Series*. 235: 63-73.
- GESAMP. 1990. The State of the Marine Environment. (IMO/ FAO/ UNESCO/ WMO/ WHO/ UN/ UNEP Joint Group of experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution). Blackwell Scientific Publications Oxford, Melbourne. 146 p.
- Goericke, R. y Fry, B. 1994. Variations of marine plankton  $\delta^{13}\text{C}$  with latitude, temperature, and dissolved  $\text{CO}_2$  in the world ocean. *Global Biogeochemistry Cycles*. 8: 85-90.
- Gormly, J.R. y Spalding, R.F. 1979. Sources and concentrations of nitrate-nitrogen in ground water of the Central Platte Region, Nebraska. *Ground Water*. 17: 291-301.

- GPA. 1995. Global programme of action for the protection of the marine environment from land-based activities. Adopted 3 Nov. 1995 by UNEPs Intergovernmental Conference in Washington, D.C., 23 Oct.-3 November.
- Green, P.A., Vörösmarty, C.J., Meybeck, M., Galloway, J.N., Peterson B.J. y Boyer, E.W. 2004. Pre-industrial and contemporary fluxes of nitrogen through rivers: a global assessment based on typology. *Biogeochemistry* 68, 61-105.
- Hedges, J.I. y Keil, R.G. 1995. Sedimentary organic matter preservation: an assessment and speculative synthesis. *Marine Chemistry*. 49:81-115.
- Heaton T.H.E. 1986. Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review. *Chemical Geology*. 59: 87–102.
- Heaton T.H.E. 1987.  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ratios of nitrate and ammonium in rain at Pretoria, South Africa. *Atmospheric Environment*. 21: 843-852.
- Heaton T.H.E. 1990.  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ratios of NO<sub>x</sub> from vehicle engines and coal fired power stations. *Tellus* 42B: 304-307.
- Holmer, M., Pérez, M. y Duarte, C.M. 2003. Benthic primary producers—a neglected environmental problem in Mediterranean mariculture?. *Marine Pollution Bulletin*. 46:1372–1376
- Holmes, R.M., McClelland, J.W., Sigman, D.M., Fry, B. y Peterson, B.J. 1998. Measuring  $\delta^{15}\text{N}$ -  $\text{NH}_4^+$  in marine, estuarine and fresh waters: An adaptation of the ammonia diffusion method for samples with low ammonium concentrations. *Marine Chemistry*. 60: 235-243
- INEGI. 1995. Estudio Hidrológico del estado de Sinaloa. Instituto Nacional de Estadística e Informática. Gobierno del estado de Sinaloa, México.
- INEGI 2005a. Cuaderno Estadístico Municipal de Culiacán, Sinaloa. Edición 2005. Servicios, Actividades Económicas: Agricultura, Pesca y Ganadería.
- INEGI. 2006. Anuario estadístico del estado de Sinaloa. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. Aguascalientes, México, 620 pp.
- Jickells, T.D. 1998. Nutrient biogeochemistry of the coastal zone. *Science* 281:217-222.
- Jones, A.B., O'Donohue, M., Udy, J., y Denisson, W.C. 2001. Assessing ecological impacts of shrimp and sewage effluent: biological indicators with Standard water quality analyses. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 52:91-109.
- Jordan, M., Nadelhoffer, K y Fry, B. 1997. Nitrogen cycling in forest and grass ecosystems irrigated with  $^{15}\text{N}$ -enriched wastewater. *Ecological Applications* 7. 3: 864–881.
- Kaplan, N. y Magaritz, M. 1986. A nitrogen isotope study of the sources of nitrate contamination in groundwater of the Plesitocene coastal plain aquifer, Israel. *Water Resource*. 20: 131-135.
- Karr, J.D., Showers, W.J., Gilliam, J.W. y Andres, A.S. 2001. Tracing nitrate transport and Environmental impact from intensive swine farming using deltanitrogen-15. *Journal of Environmental Quality*. 30:1163-1175.
- Kamermans, P., Hemminga, M.A, Tacks, J.F., Mateo, M.A., Marbá N., Mtolera, M., Stapel, J., Verheyden, A. y Van Daele, T. 2002. Ground water effects on diversity and abundance of lagoonal seagrass in Kenya and Zanzibar Island (East Africa). *Marine Ecology Progress Series*. 231:75–83.

- Kendall, C. 1998. Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. In Kendall, C., McDonnell, J.J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, New York, pp. 519-576 (Chapter 16).
- Kendall, C. y Caldwell, E. A. 1998. Fundamentals of Isotope Geochemistry. In Kendall C. and McDonnell. J. J. (Eds.), *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* Elsevier Science B.V., Amsterdam. pp. 51-86 (Chapter 2).
- Kevin, S. y Jeffrey, P. 2005. Nutrient transformations between rainfall and stormwater runoff in an urbanized coastal environment: Sarasota Bay, Florida. *Limnology and Oceanography*.50: 62-69.
- Kimmerer, W.J., Smith, S.V. y Hollibaugh, J.T. 1993. A simple heuristic model of nutrient cycling in an estuary. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 37:145-159
- Knoppers, B.A. 1994. Aquatic primary production in coastal lagoons. Elsevier, *Oceanography Series*, 60.
- Kreitler, C.W. 1975. Determining the source of nitrate on groundwater by nitrogen isotopes studies. Univ. of Texas, Austin Texas, Bur. Econ. Geol., Rep. Invest., No. 83, 57 pp.
- Kreitler, C.W. y Jones, D.C. 1975. Natural soil nitrate: the cause of the nitrate contamination of groundwater in Runnels County, Texas. *Ground Water*. 13: 53-61.
- Kreitler C., Ragone, S., y Kats, B. 1978.  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  ratios of groundwater nitrate, Long Island, New York. *Groundwater* 16: 404-409.
- Kreitler, C.W. 1979. Nitrogen-isotope ratio studies of soils and groundwater nitrate from alluvial fan aquifers in Texas. *J.Hydrology*. 42:147-170.
- Lajtha, K., y Michener, R.H. 1994. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Lankford, R.R. 1977. Coastal lagoons of Mexico. Their origin and classification. En *Estuarine Processes: Circulation, sediment and transfer of material in estuary* (Wilby Ed). Academic press: New York, pp 182-215.
- Lau, S.S.S y Chu, L.M.1999. Contaminant release from sediments in a coastal wetland. *Water Research*. 33: 909-918.
- Li. X., Masuda, H., Koba, K. y Zeng., H. 2007. Nitrogen Isotope Study on Nitrate-Contaminated Groundwater in the Sichuan Basin, China. *Water, Air and Soil Pollution*. 178: 145-156.
- Liebeknecht, L. 2000. Coastal land use and land use changes in Sinaloa, México. Tesis de Maestría. Universidad de Wales Bangor. 137 pp.
- Lundqvist, J., y Falkenmark, M. 2000. Drainage basin morphology: a starting point for balancing waters needs, land use and fishery protection. *Fisheries Management and Ecology*. 7: 1-14.
- MacClelland, J.W., Valiela, I., y Michener, R.H. 1997. Nitrogen-stable isotope signatures in estuaries food webs: a record of increasing urbanization in coastal watersheds. *Limnology and Oceanography*. 42: 930-937.
- MacClelland, J.W. y Valiela, I. 1998. Linking nitrogen in estuarine producers to land-derived sources. *Limnology and Oceanography*. 43: 577-585.
- McHugh, J.L., 1976. Estuarine Fisheries: Are the doomed?: 15-27. En: *Estuarine Processes*. Volume I: Uses, satresses, and adaptation to the estuary. M.Wiley (Ed.).Academic Press: New York. 541 p.

- Macko, S. A. 1981. *Stable Nitrogen Isotope Ratios as Tracers of Organic Geochemical Processes*. Ph.D. Thesis, University of Texas at Austin, 181 pp.
- Macko, S.A. y Ostrom, N.E. 1994. Pollution studies using stable isotopes. In: Lajtha, K. and R.H. Michener. 1993. *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Macnae, W. 1974. Mangrove forest and fisheries. Roma, FAO/UNDP. Indian Ocean Fishery Programme, IOFO/Dev/. 74:34:35.
- Mann, K.H. 1972. Macrophyte production and detritus food chains in coastal waters. Mem. Inst. Ital. Idrobiol. Pallanza. Italia. 29:353-383.
- Matson, P.A., Naylor, R., y Ortiz-Monasterio, I. 1998. Integration of environmental, agronomic and economics aspects of fertilizer management. *Science* 280: 112-115.
- Michener y Schell. 1994. Stable isotope ratios as tracers in marine aquatic food webs. In: K. Lajtha and R.H. Michener, Editors, *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*. Blackwell Scientific, pp. 138–158
- Middelburg, J.J. y Nieuwenhuize, J. 2001. Nitrogen Isotope Tracing of Dissolved Inorganic Nitrogen Behaviour in Tidal Estuaries. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 53: 385-391.
- Minagawa, M. y Wada E. 1986. Stepwise enrichment of  $^{15}\text{N}$  along food chains: further evidence and the relation between  $^{15}\text{N}$  and animal age. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 48: 1135–1340.
- Morris, A.W., y Riley, J.P. 1963. The determination of nitrate in sea water. *Analytical and Chemical. Acta*. 29:272-279.
- Moore, H. 1977. The isotopic composition of ammonia, nitrogen dioxide and nitrate in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. 11:1239-1243.
- National Research Council (NRC). 1985. *Nutrient Requirements of Domestic Animals Series*. Committee on Animal Nutrition. National Academy Press, Washington, DC.
- Nixon, S.W., Oviatt, C.A., Frithsen, J. y Sullivan, B. 1986. Nutrients and the productivity of estuarine and coastal marine systems. *Journal of Limnology Society*. 12:43–71.
- Nixon, W. 1995. Coastal marine eutrophication: a definition, social causes, and future concerns. *Ophelia* 41: 199–219.
- Noruddin, M. 1987. Effects of shrimp farming and other impacts on mangroves in Bangladesh. 370;46-66. En: *Papers Contributed to the Workshop on Strategies for the Management of Fisheries and Acuaculture in Mangrove*.
- Ortega-Noriega, S. 1994. Breve historia del Sinaloa. Fondo de Cultura Económica, México.
- Ostrom, N.E. y Macko, S.A. 1992. Sources, cycling and distribution of water column particulate and sedimentary organic matter in northern Newfoundland Fjord and bays: A Stable isotope study, En: *Organic matter: Productivity, accumulation and preservation in recent and ancient sediments*. Jena Wheland and John W. Farrington, Ed., Columbia University Press, New York, USA, pp 55-56.

- Paerl, H., y Fogel, M. 1994. Isotope characterisation of atmospheric nitrogen inputs as sources of enhanced primary production in coastal Atlantic Ocean Waters. *Marine Biology*. 119: 635-645.
- Paerl, H.W., y Whital, D.R. 1999. Anthropogenically derived atmospheric nitrogen deposition, marine eutrophication and harmful algal bloom expansion: is there a link?. *Ambio*. 307-311.
- Páez Osuna, F., Bojorquez-Leyva Humberto y Fernando González Farías. 1992. Carbono fósforo en sedimentos de un sistema lagunar asociado a una cuenca de drenaje agrícola. *Anales del instituto de Ciencias del Mar y Limnología*, Febrero de 1992.
- Páez-Osuna, F., Guerrero-Galván, S.R. y Ruíz-Fernández, A.C. 1998. The environmental impact of shrimp aquaculture and coastal pollution in Mexico. *Marine Pollution Bulletin*. 36:65-75.
- Páez-Osuna, F., Guerrero-Galván, S.R., y Ruiz-Fernández, A. C. 1999. Discharge of Nutrients from Shrimp Farming to Coastal Waters of the Gulf of California. *Marine Pollution Bulletin*. 38:585-592.
- Páez-Osuna, F. 2001. The environmental impact of shrimp aquaculture: a global perspective. *Environmental Pollution*. 12: 229-231.
- Páez-Osuna, F., Gracia, A., Flores-Verdugo, F., Lyle-Fritch, L. P., Alonso-Rodríguez, R., Roque, A. y Ruiz-Fernández, A. C. 2003. Shrimp aquaculture development and the environment in the Gulf of California ecoregion. *Marine Pollution Bulletin*. 46: 806-815.
- Panek, J.A., Matson, P.A., Ortíz-Monasterio, I. y Brooks, P. 2000. Distinguish nitrification and denitrification sources of N<sub>2</sub>O in a Mexican wheat system using <sup>15</sup>N. *Ecology Applications*. 10: 506-514.
- Peña-Cabriales, J.J., Grageda-Cabrera, O.A. y Vera-Nuñez, J.A. 2001. Manejo de los fertilizantes en México: uso de técnicas isotópicas (<sup>15</sup>N). *Terra*. 20: 51-56.
- Peterson, B.J. y Fry, B. 1987. Stable isotopes in ecosystem studies. *Annual Review of Ecology and Systematics*. 18: 293-320.
- Phleguer, F.B. 1969. Some general features of coastal lagoons. *Memorias del simposio Internacional de lagunas costeras (Ayala-Castañares, A. y Phleguer, F.B. Eds)*. UNAM-UNESCO, 28-30 de noviembre de 1967. México, D.F. pp 5-26
- Riley, W.J., Ortiz-Monasterio, I. y Matson, P.A. 2001. Nitrogen leaching and soil nitrate, nitrite, and ammonium levels under irrigated wheat in Northern Mexico. *Nutrient Cycling Agroecosystems*. 61: 223-236.
- Rabalais, N. 2000. Continental scale nonpoint pollution and hypoxia in the Gulf of Mexico. Paper presented at the work shop on Large-Scale Drainage Basin Water Management, 17-18 November 2000, Stockholm, Sweden.
- Roadcap, G. S., Hackley, K.C., y Hwang, H. 2001. Application of Nitrogen and Oxygen Isotopes to identify sources of Nitrate. *Illinois Groundwater Consortium Conference*, pp. 1-8.
- Robinson, D. 2001.  $\delta^{15}\text{N}$  as an integrator of the nitrogen cycle. *Trend in Ecology & Evolution*, 16: 153-162.

- Rosales-Hoz, L., 1979. Manual de Laboratorio de Oceanografía Química. Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Ciencias del Mar y Limnología, PNUD-UNESCO PROYECTO 77/010. pp: 9-11.
- Ruiz-Fernández A.C., Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., Soto-Jiménez M. y Páez-Osuna F. 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacán River Estuary, Northwestern México: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environmental Pollution*. 118: 365-377.
- Ruiz-Fernández, A.C., Páez-Osuna, F., Soto-Jiménez, M., Hillaire-Marcel, C. y Ghaleb, B. 2002. The loading history of trace metals and nutrients in Altata-Ensenada del Pabellón, lagoon complex, northwestern Mexico. *Journal of Environmental Radioactivity*. 69: 129–143.
- Sánchez Osuna, K.G. 2002. Metales pesados en suelos agrícolas del valle de culiacan y sedimentos de los cuerpos de agua del sistema lagunar Altata-Ensenada del Pabellón, Sinaloa. Tesis de Maestría.
- Sebilo, M., Mayer, B., Grably, M., Billiou, D. y Mariotti, A. 2004. The use of the ammonia Diffusion Method for  $\delta\text{N-NH}_4^+$  and  $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$  Measurements: Comparison with Other techniques. *Environmental Chemistry*. 2004:99-103.
- Seiler, R.L. 2005. Combined use of  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  of nitrate and  $^{11}\text{B}$  to evaluate nitrate contamination in groundwater. *Applied Geochemistry*. 20: 1626-1636.
- Sigman, D.M., Altabet, M.A., Michener, R., McCorkle, D.C., Fry, B. y Colmes, R.M. 1997. Natural abundant-level measurement of the nitrogen isotopic composition of oceanic nitrate: an adaptation of the ammonia diffusion method. *Marine Chemistry*. 57: 227-242.
- Silva, S.R., Ging, P.B., Lee, R.W., Ebbert, J.C., Tesoreiro, A.J. y Inkpen, E.L. 2002. Forensic Applications of Nitrogen and Oxygen Isotopes in Tracing Nitrates Sources in Urban Environments. *Environmental Forensics*. 3: 125-130.
- Smith, V.H. 1990. Nitrogen, phosphorus, and nitrogen fixation in lacustrine and estuarine ecosystems *Limnology and Oceanography*. 35: 1852-1859.
- Smil, V. 1999. Nitrogen in crop production: an account of global flows. *Global Biogeochemistry Cycles*. 13: 647–662
- Soetaert, K., y Herman, P.M.J. 1995. Nitrogen dynamics in the Westerschelde Estuary (The Netherlands) using a box model fixed dispersion coefficients. *Hydrobiologia*. 311: 215-224.
- Solórzano, L. 1969. Determination of ammonia in natural waters by the phenylhypoclorite method. *Limnology and Oceanography*. 14 (5): 799-801.
- Soto-Jiménez, M.F., Páez-Osuna, F. y Ruiz-Fernández, A.C., 2003a. Organic matter and nutrients in an altered subtropical marsh system, Chiricahueto, N.W., Mexico. *Environmental Geology*. 43: 913-921.
- Soto-Jiménez, M.F., Páez-Osuna, F. y Ruiz-Fernández, A.C., 2003b. Geochemical evidences of the anthropogenic alteration of trace metal composition of the sediments of Chiricahueto marsh (SE Gulf of California). *Environmental Pollution*. 125: 423-432.
- Soto-Jiménez, M.F., Páez-Osuna, F., y Bojorquez-Leyva H. 2003c. Nutrient cycling at the sediment-water interface and sediments at Chiricahueto marsh: a subtropical ecosystem associated with agricultural land uses. *Water Research*. 37: 719-728

- Strickland, J.D.H. y Parsons, T.R. 1972. A manual of Sea Water Analysis. Fish. Res. Bd. Of Canada, Ministry of Fish. Ottawa, 310 p.
- Trimmer, M., Nedwell, D.B., Sivyer, D.B. y Malcolm, S.J. 2000. Seasonal benthic organic matter mineralization measured by oxygen uptake and denitrification along a transec of the inner and outer River Thames Estuary, UK. *Marine Ecology Progress Series*. 197: 103-119.
- Udy, J.W., Dennison, W.C., Long, W.J.L. y McKenzie, L.J.. 1999. Responses of seagrass to nutrients in the Great Barrier Reef, Australia, *Marine Ecology Progress Series*. 185: 257–271.
- UNESCO. 1975. Manual of Methods in Aquatic Environment Research. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 238 p.
- Valiela I., y J.M. Teal. 1976. Production and dynamics of experimentally enriched salt marsh vegetation, belowground biomass. *Limnology and Oceanography*. 21 (1976), pp. 245–252.
- Valiela, I., Foreman, K., LaMontagne, M., Hersh, D., Costa, J., Peckol, P., Demeo-Anderson, B., D'Avanzo, C., Babione, M., Sham, C-H. y Lajtha, K. 1992. Couplings of watersheds and coastal waters: sources and consequences of nutrient enrichment in Waquoit Bay, Massachusetts. *Estuaries* 15: 443–457.
- Valiela, I., McClelland, J., y Michener R. 1997. Nitrogen-Stable Isotope Signatures in Estuarine Food Webs: A Record of Increasing Urbanization in Coastal Watersheds. *Limnology and Oceanography*. 42: 930–937.
- Valiela, I., Geists, M., McClelland, J. y Tomasky, G. 2000. Nitrogen Loading from watersheds to estuaries: Verification of the Waquoit Bay Nitrogen Loading Model. *Biogeochemistry*. 49: 277-293.
- Valles-de la Mora, B., Cadisch, G., y Aluja-Schunemann, A. 2003. Comparación de metodologías de isótopos para evaluar fijación de N atmosférico y su destino en suelos y plantas. *Agrociencia*. 37: 117-128.
- Vitousek, M., Aber, J.D., Howarth, R.W., Likens, G.E. Matson, P.A., Schindler, D.W., Schlesinger, W.H. y Tilman, D.G. 1997. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecology Applications*. 7: 737–750.
- Wada, E., Kadonga, T. y Matsuo, S. 1975. <sup>15</sup>N abundance in nitrogen of naturally occurring substances and global assesment of denitrification from isotopic viewpoint. *Journal of Geochemistry*. 9: 139-148.
- Wada, E., Minagawa, M., Mizutani, H., Tsuji, T., Imaizumi, R. y Karasawa, K. 1987. Biogeochemical studies on the transport of organic matter along the Otsuchi river watershed, Japan. *Estuarine Coastal and Shelf Science*. 25: 321–336.
- Weiss, E.T., Carmichael, R.H. y Valiela, I. 2002. The effect of nitrogen loading on the growth rates of quahogs (*Mercenaria mercenaria*) and soft-shell clams (*Mya arenaria*) through changes in food supply. *Aquaculture*: 211: 275-289.
- Wells, E.R. y Krothe, N.C. 1989. Seasonal Fluctuation in δ<sup>15</sup>N of groundwater nitrate in mantled karst aquifer due the macropore transport of fertilizer-derived nitrate. *Journal of Hydrology*. 112: 191-201.
- Widory, D., Kloppman, W., Chery, L., Bonnin, J., Rochdi, H. y Guinamant J. 2004. Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *Journal of Contamination Hydrology*. 72: 165-188

- Williams A.E., Lund, L.J., Johnson, A. y Kabala, Z.J. 1998. Natural and anthropogenic nitrates contamination of groundwater in a rural community, California. *Environmental Science and Technology*. 32: 32-39.
- Wilson, G.B., Andrews, J.N. y Bath, A.H. 1994. The nitrogen isotope composition of groundwater nitrates from the East Midlands Tertiary Sandstone Aquifer, England. *Journal of Hydrology*. 157: 35-46.
- Wolfe, A.P., Baron, J.S. y Cornett, J. 2001. Anthropogenic deposition induces rapid ecological changes in alpine lakes of the Colorado Front Range (USA). *Journal of Paleolimnology*. 25: 1-7.
- Widory, D. 2007. Nitrogen isotopes: Tracers of origin and processes affecting PM<sub>10</sub> in the atmosphere of Paris. *Atmospheric Environment*. 41: 2382-2390.
- Xiao, H.-Y. y Liu, C.-Q. 2002. Sources of nitrogen and Sulfur in wet deposition at Guiyang, Southwest China. *Atmospheric Environment*. 36: 5121-5130.
- Yamamuro, M. 2000. Chemical tracers of sediment organic matter origins in two coastal lagoons. *Journal of Marine Systems*. 26:127-134.
- Yamamuro, M., Kayanne, H. y Yamano, H. 2003.  $\delta^{15}\text{N}$  of seagrass leaves for monitoring anthropogenic nutrient increases in coral reef ecosystems. *Marine Pollution Bulletin*. 46: 452-458.