

INSTITUTO PERUANO DE ENERGÍA NUCLEAR

NITROGENO EN EL AGUA: DESAFIOS AMBIENTALES, FUENTES CONTAMINANTES Y APLICACIONES DE ISOTOPOS ESTABLES

EVT23D3856: ANÁLISIS ISOTÓPICO DEL NITRATO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA LÁSER Y ESPECTROSCOPIA DE MASAS DE RELACIONES ISOTÓPICAS

Nilton R. Inga Infanzón

Equipo Técnico de Industria e Hidrología

INTRODUCCIÓN



¿Cómo daña la contaminación por nitrógeno al medio ambiente y a la salud humana?

El cambio climático y la capa de ozono



Biodiversidad y ecosistemas

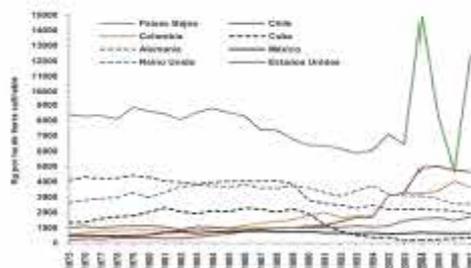


Calidad del aire y salud humana



INTRODUCCIÓN

- En la década de 1920, se desarrolló el Proceso Haber-Bosch, que permite convertir el nitrógeno atmosférico en amoníaco (NH_3), a partir del cual se produce el fertilizante mineral.
- El nitrógeno, principalmente en forma de nitrato (NO_3^-) y amonio (NH_4^+), es un nutriente importante para el crecimiento de las plantas. Presentando su uso en fertilizantes un incremento entre 1978 y 2014; sin embargo, la eficiencia del uso del nitrógeno ha disminuido en general, al menos en los países en desarrollo (ONU).
- **Ventaja:** Fertilizantes más baratos, que permiten aumentar la producción de alimentos.
- **Desventaja:** Hasta el 80 % de este nitrógeno reactivo (200 millones de toneladas) se pierde en el medio ambiente, donde puede tener impactos graves en la salud humana y en el medio ambiente.



Fuente: Gerardo Aguado., 2012.



Fuente: INEI

IMPACTO EN LA SALUD HUMANA

- Se estima que el 77 por ciento de las personas respiran concentraciones medias anuales de dióxido de nitrógeno que superan los niveles seguros.
- Los nitratos procedentes de aguas residuales y de fuentes agrícolas también pueden amenazar la calidad del agua potable.
- Uno de los primeros vínculos entre el nitrógeno reactivo y la salud humana se encontró con los altos niveles de nitrato en el agua potable en la década de 1940. Los bebés cuya fórmula se mezclaba con agua que contenía altas concentraciones de nitrato tenían un alto riesgo de desarrollar metahemoglobinemia, conocida como 'síndrome del bebé azul'.
- El nivel máximo de contaminantes (MCL) establecido por la Organización Mundial de la Salud es de 50 mg/L de nitrato (11.0 mg/L de nitrógeno en nitrato; NO₃-N).



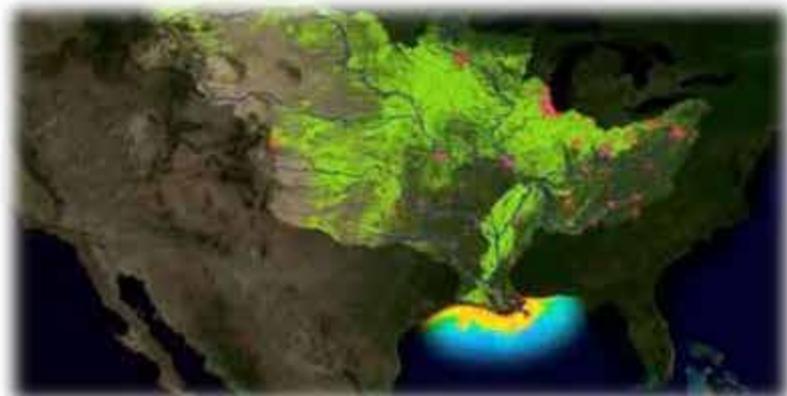
IMPACTO AMBIENTAL

Eutrofización:

- Exceso de nutrientes (por ejemplo, nitrato y fosfato) provoca un crecimiento excesivo de algas.
- Cuando las algas mueren y la materia orgánica se descompone, el oxígeno es eliminado del agua.
- Pueden desarrollarse condiciones hipóxicas (< 1.4 ml/L O₂) e incluso anóxicas (< 0.5 ml/L O₂), lo que lleva a la muerte de los organismos.



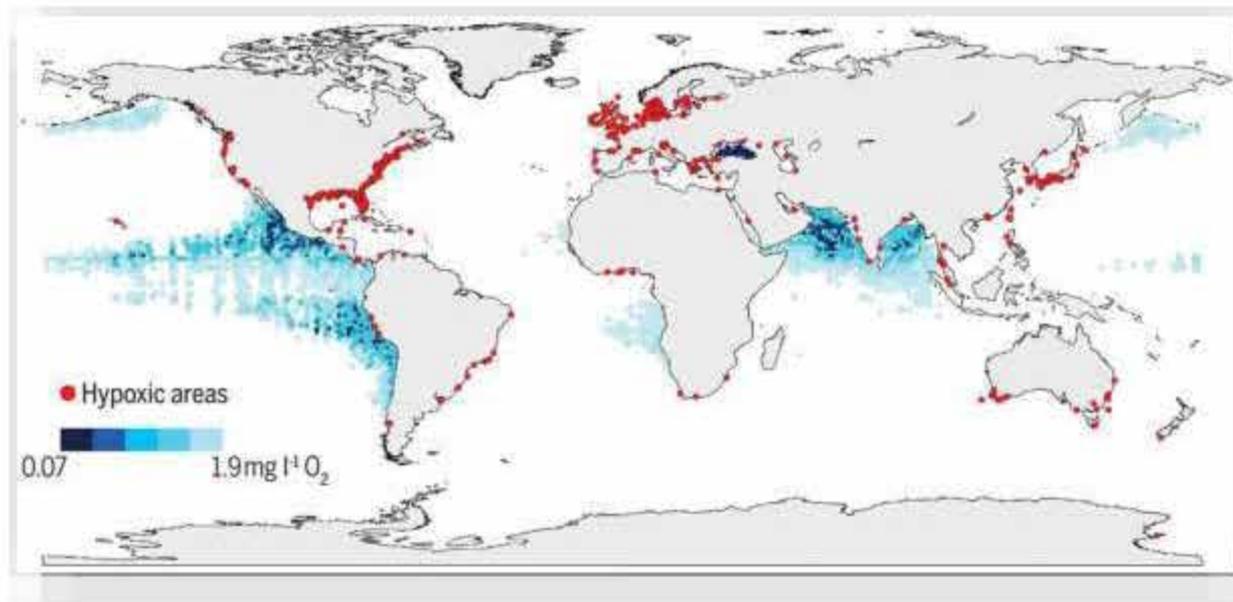
- Resultado de los nutrientes transportados a través del río Misisipi.
- Hipoxia en una región de casi 9,000 millas cuadradas (23,000 kilómetros cuadrados) en 2017.



Golfo de México

HIPOXIA COSTERA

El mapa global indica sitios costeros donde los nutrientes antropogénicos han exacerbado o causado disminuciones del O_2 a $<2 \text{ mg/L}$ ($<63 \text{ mmol/L}$) (puntos rojos), así como las zonas mínimas de oxígeno en el océano a 300 m de profundidad (regiones sombreadas en azul).



Fuente: D. Breitburg et al., Science 359, eaam7240 (2018). DOI: 10.1126/science.aam7240

Mapa creado a partir de datos proporcionados por R. Díaz, actualizados por miembros de la red GO_2NE y descargados del Atlas Mundial de los Océanos 2009

FUENTES DE CONTAMINACIÓN POR NITRÓGENO

The image is a blue-tinted photograph of an industrial facility. In the center-right, there is a large, prominent structure with a dome-shaped top, possibly a containment vessel or a large storage tank. To its left and in the foreground, there are several smaller industrial buildings and structures. The background shows a range of mountains under a clear sky. The overall scene is industrial and somewhat desolate due to the monochromatic color scheme.

CICLO DEL NITROGENO

Etapa 1: Fijación de nitrógeno

- Fijación biológica del nitrógeno
- Fijación no biológica de nitrógeno

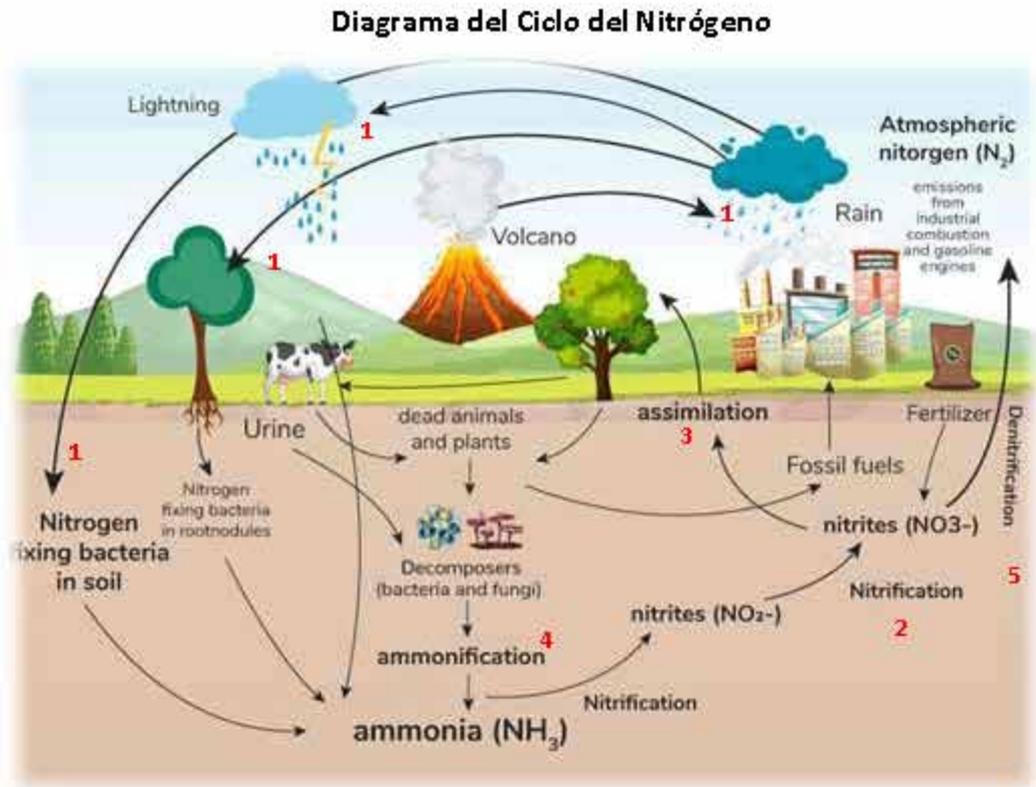
Etapa 2: Nitrificación

- Oxidación del amoniaco
- Oxidación de nitrito

Etapa 3: Asimilación

Etapa 4: Amonificación

Etapa 5: Denitrificación



LA ACTIVIDAD HUMANA EN EL CICLO DEL NITROGENO

Las fuentes puntuales se identifican fácilmente (por ejemplo, una planta de tratamiento de aguas residuales), mientras que las fuentes no puntuales están más dispersas y son más difíciles de identificar (por ejemplo, campos agrícolas).

1. Agricultura
 - Fertilizante mineral (inorgánico)
 - Estiércol (fertilizante orgánico)
2. Aguas residuales humanas
3. Drenaje de aguas pluviales
4. Acuicultura
5. Contaminación atmosférica (es decir, compuestos de NO_x formados por combustión)

Ciclo del nitrógeno en el ambiente acuático, donde se muestran todas las fuentes y rutas relevantes.



Mapa global de tasas de aplicación de fertilizantes con nitrógeno (kg/ha)

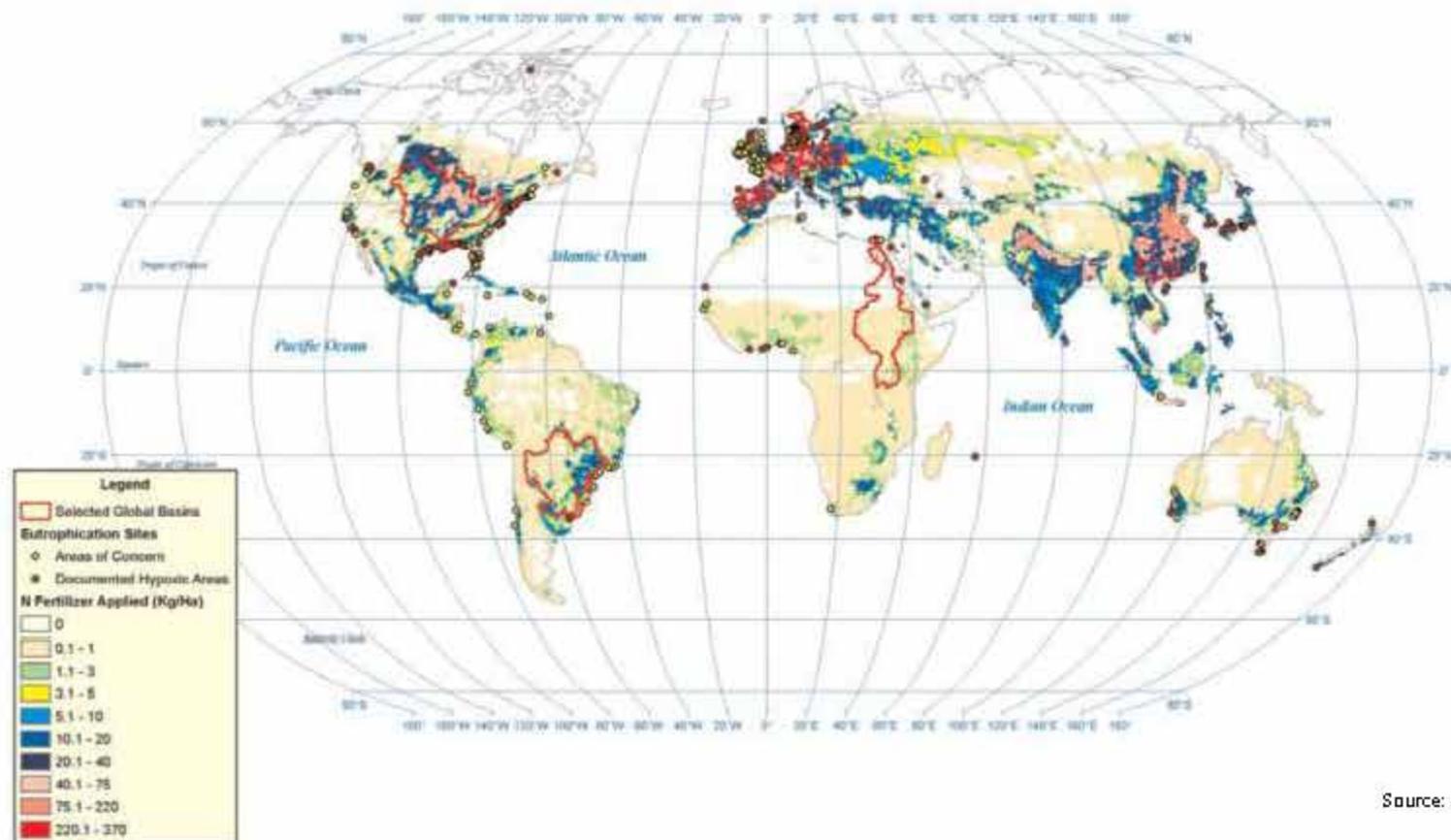


Mapa global de tasas de aplicación de estiércol con nitrógeno (kg/ha)



Source: Patter et al., 2010

Mapa global de áreas costeras hipóxicas en relación con la aplicación de nitrógeno en fertilizantes



Source: Potter et al., 2010

TERMINOLOGIA - CIENCIA DE LOS ISOTOPOS ESTABLES

The background image is a monochromatic blue-toned photograph of a nuclear power plant. A large, prominent containment dome is visible on the right side of the frame. The plant's various structures, including pipes and smaller buildings, are scattered across the middle ground. In the foreground, there are silhouettes of trees and what appears to be a road or walkway. The overall scene is set against a backdrop of rolling hills or mountains under a clear sky.

ISOTOPOS ESTABLES

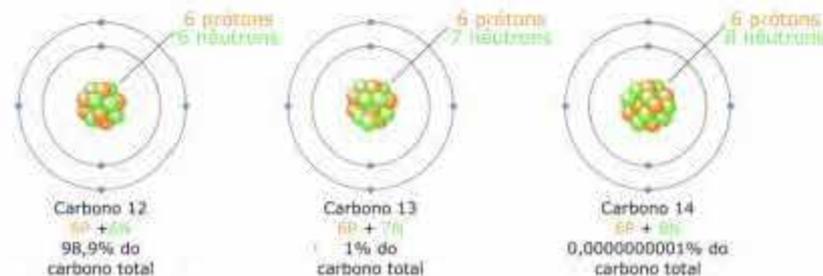
- **Isótopo** – Mismo número de protones (es decir, número atómico, Z), pero diferente número de neutrones (N).

^{12}C – 6 protones + 6 neutrones = masa atómica 12 (98.90 %)

^{13}C – 6 protones + 7 neutrones = masa atómica 13 (1.10%)

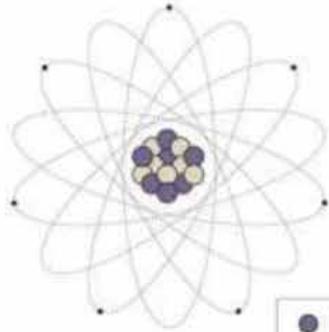
- **Estable** – Isótopos que NO se transforman en otro elemento con el tiempo.

^{12}C y ^{13}C son estables, pero el ^{14}C no lo es (se transforma a ^{14}N).



- Tradicionalmente, la ciencia de los isótopos estables se ha centrado en los isótopos "ligeros" (es decir, C, H, O, N y S).

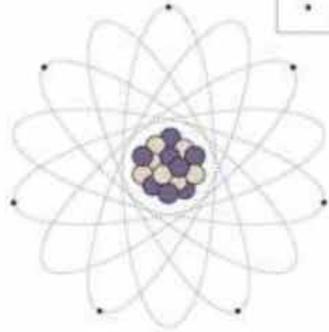
ISOTOPOS ESTABLES



^{14}N = Nitrogen 14

- Stable
- Seven neutrons and seven protons
- Atomic number = 7
- Mass number = 14.00307
- Makes up 99.63% of Earth's total nitrogen

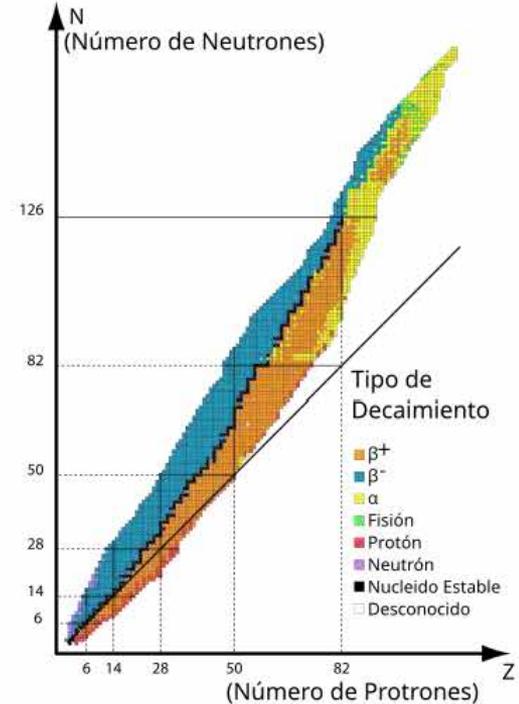
- Neutron
- Proton
- Electron



^{15}N = Nitrogen 15

- Stable
- Eight neutrons and seven protons
- Atomic number = 7
- Mass number = 15.0001
- Makes up 0.37% of Earth's total nitrogen

Existen 17 isótopos de nitrógeno, pero solo dos son estables



MAS TERMINOLOGIA

- Los datos son reportados como valores de delta (δ) (ejemplo $\delta^{18}\text{O}$ or $\delta^{15}\text{N}$).
- Las unidades son partes por mil (pormil, por mil o ‰).

$$\delta = ((R \text{ muestra} - R \text{ estándar}) / R \text{ estándar}) \times 1000$$

donde R es la razón del isótopo pesado al isótopo ligero ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$)

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{sample}} - \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{standard}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{standard}}} \right) \times 1000$$

“Un valor isotópico NO es un número ‘real’. Es una comparación con un estándar.”

MAS TERMINOLOGIA

- Los datos isotópicos se informan en relación con estándares específicos.

Isotope	Reference Standard	Isotopic value
$\delta^{16}\text{O}$ (water)	V-SMOW (Standard Mean Ocean Water)	0 permil
$\delta^{18}\text{O}$ (carbonates)	V-PDB (Pee Dee Belemnite)	0 permil
δD	V-SMOW (Standard Mean Ocean Water)	0 permil
$\delta^{13}\text{C}$	V-PDB (Pee Dee Belemnite)	0 permil
$\delta^{15}\text{N}$	AIR	0 permil
$\delta^{34}\text{S}$	V-CDT (Canyon Diablo Troilite)	0 permil



El material de referencia IAEA-N-1 está destinado a calibraciones de $\delta^{15}\text{N}$.

Stable Isotope Ratio	Reference Value	Standard Uncertainty with k=1
$\delta^{15}\text{N}_{\text{air}}$ (‰)	-0.43	0.07

MAS TERMINOLOGIA

- Entonces, si una muestra de agua tiene un valor de $\delta^{18}\text{O}$ de -10.0 por mil respecto a V-SMOW, ¿qué significa realmente?

Respuesta:

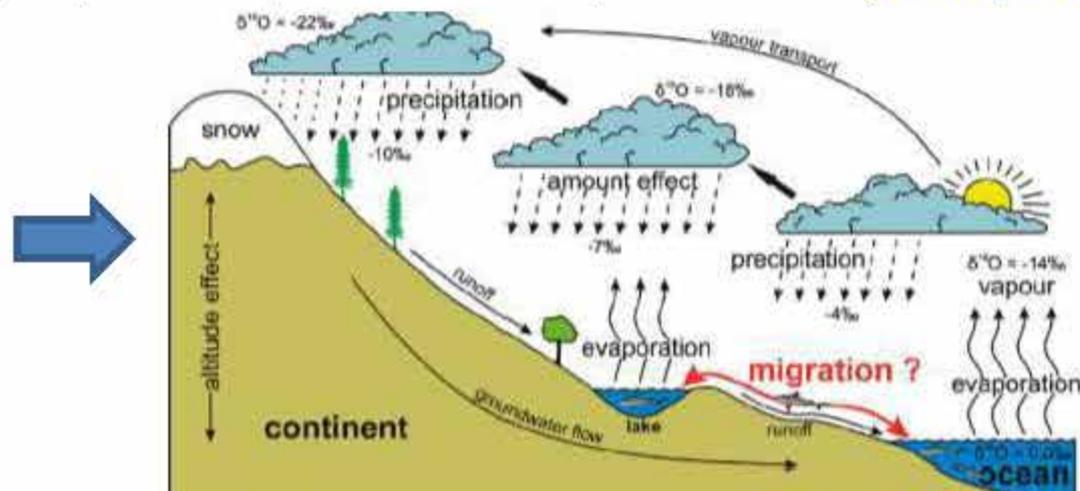
La muestra tiene una relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ que es un 1.0 por ciento más baja que la de V-SMOW (es decir, tiene más del isótopo ligero).

- ¿Qué pasa con un valor de $\delta^{18}\text{O}$ de +3.0 por mil respecto a V-SMOW?

Respuesta:

La muestra tiene una relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ que es un 0.3 por ciento más alta que la de V-SMOW (es decir, tiene más del isótopo pesado).“

- Fraccionamiento Rayleigh: describe la evolución isotópica de un sistema cuando una de las fases es eliminada de manera continua.



ESTRATEGIAS Y GUIAS DE MUESTREO

The background image is a blue-tinted photograph of an industrial or research facility. On the right side, there is a prominent, large, cylindrical storage tank or reactor vessel. To its left, there are several smaller buildings and structures, some with flat roofs and others with more complex designs. The foreground is filled with various trees and shrubs, suggesting a landscaped area within the facility. The overall scene is captured in a monochromatic blue color scheme, which gives it a technical and somewhat somber appearance.

Principales fuentes de Contaminación por nitrógeno

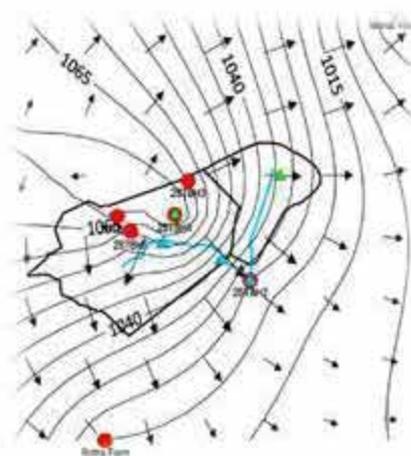
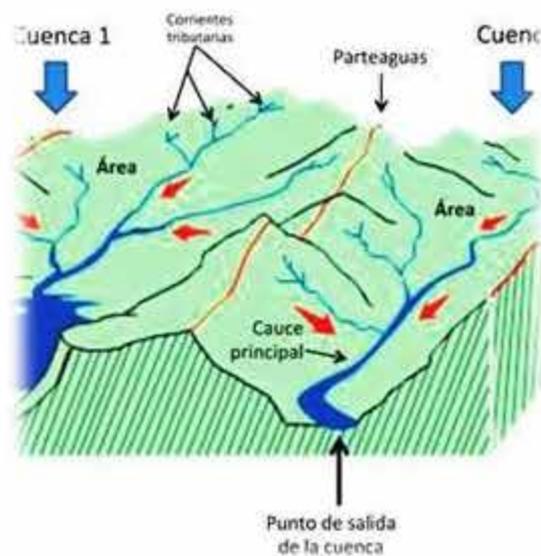
- Compilación de datos físico-químico-biológicos existentes
- Identificar fuentes puntuales y difusas potenciales de contaminación por nitrógeno



- **Iones principales** (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^-)
- **Parámetros de campo** (e.g., T_w , pH, EC, DO, TDS, Eh)
- **Especies de N** (NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , TON, TIN)
- **Otras especies químico-biológicas** (e.g., Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr(VI), DBO, E-coli, CECs)
- **Descargas** (m^3/s)
- **Iso topes?**

Organización del programa de monitoreo

- Muestreo del río principal y afluentes
- Muestreo al menos en cabeceras, tramos medios y desembocaduras
- Muestreo a diferentes profundidades en el caso de acuíferos multicapa
- Preparar una lista de pozos, perforaciones, manantiales y cuerpos de agua superficiales (ríos, lagos) que se van a monitorear



Muestreo del agua superficial

- Recoger el agua del centro del flujo o del canal principal de flujo.
- Precaución cerca de la confluencia de ríos.
- Recoja la muestra por debajo de la superficie del agua (por ejemplo, muestreo por inmersión, desde un puente, barco).



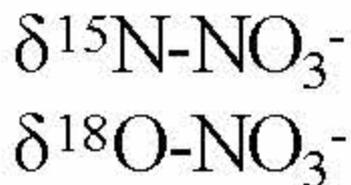
Muestreo del agua subterránea

- Las muestras de aguas subterráneas se pueden recoger a través de bombas manuales, pozos de producción, piezómetros especialmente desarrollados, manantiales, pozos artesianos, pozos abiertos/perforados, etc.
- Permita que el agua fluya durante algún tiempo (verifique la conductividad eléctrica) antes de tomar la muestra.



Muestreo de isotopos de nitrato

- Cantidad necesaria: 50-100 ml deberían ser suficientes
- Filtrado: filtros de membrana de 0,2-0,45 μm
- Almacenamiento y conservación: congelación



1



2



3



4



5

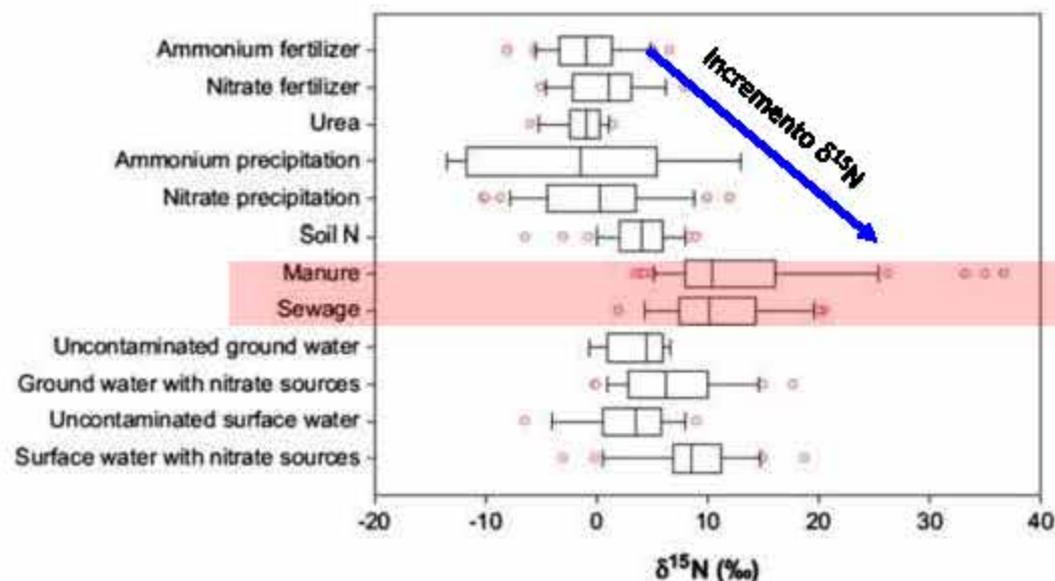


TECNICAS Y APLICACIONES DE ESTUDIO

The background image is a blue-tinted photograph of an industrial or urban landscape. In the foreground, there are several trees and a street with a lamp post. In the middle ground, there are several buildings, including a large, prominent cylindrical industrial tower with a grid-like structure. In the background, there are mountains under a clear sky. The overall scene is rendered in a monochromatic blue color scheme.

• Técnicas para la identificación de fuentes de nitrógeno

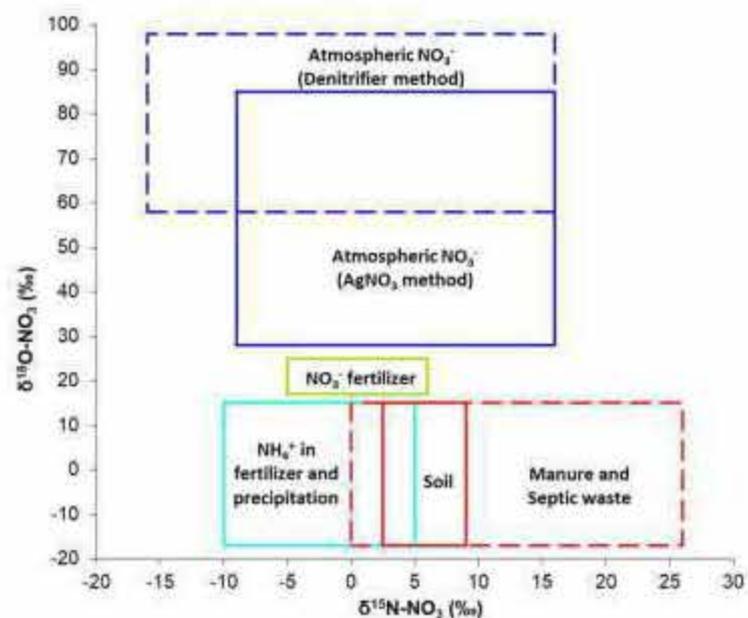
La determinación de la relación entre las concentraciones de nitrógeno en el agua y la cantidad de nitrógeno introducido desde una fuente particular es complicada debido a la presencia de fuentes puntuales y no puntuales superpuestas y a la ocurrencia de múltiples posibles fuentes de nitrógeno en la misma área.



La valores más bajos de $\delta^{15}\text{N}-\text{NO}_3$ están típicamente relacionados con fertilizantes inorgánicos, mientras que los valores más altos están relacionados con estiércol o desechos de alcantarillado

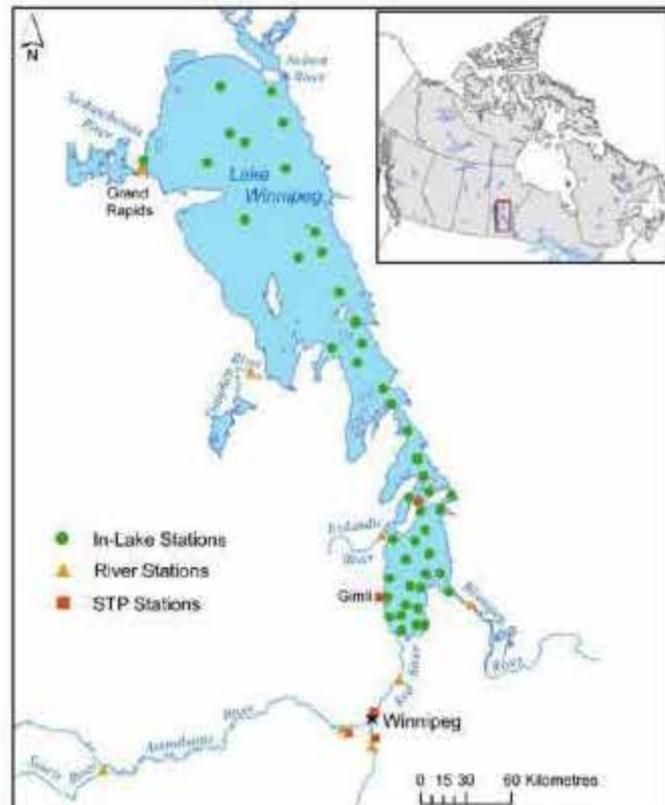
- **Técnicas para la identificación de fuentes de nitrógeno**

La recolección y el análisis isotópico de N-15 y O-18 del NO_3^- de las fuentes locales de nitrógeno permitirán delimitar mejor la composición isotópica de las fuentes de contaminación por nitrógeno. El gráfico bivariado existente debe utilizarse para una interpretación preliminar.

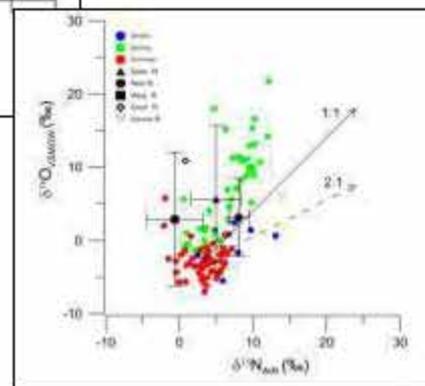
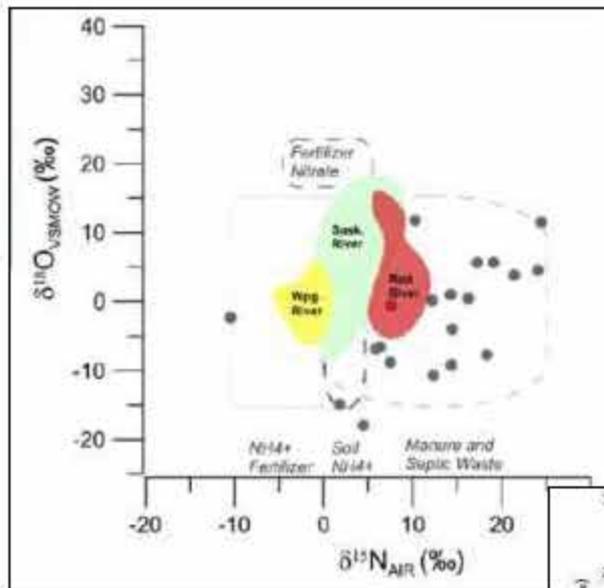


Kendall et al. (2007)

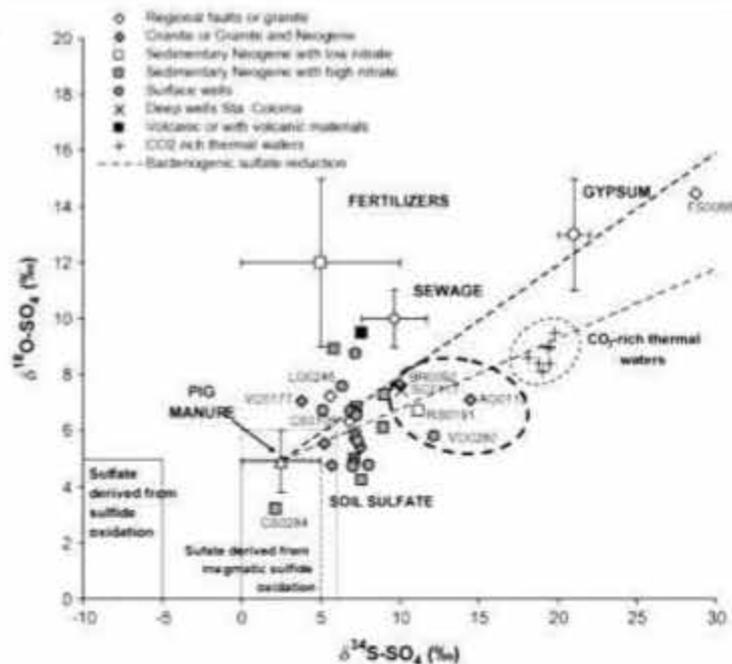
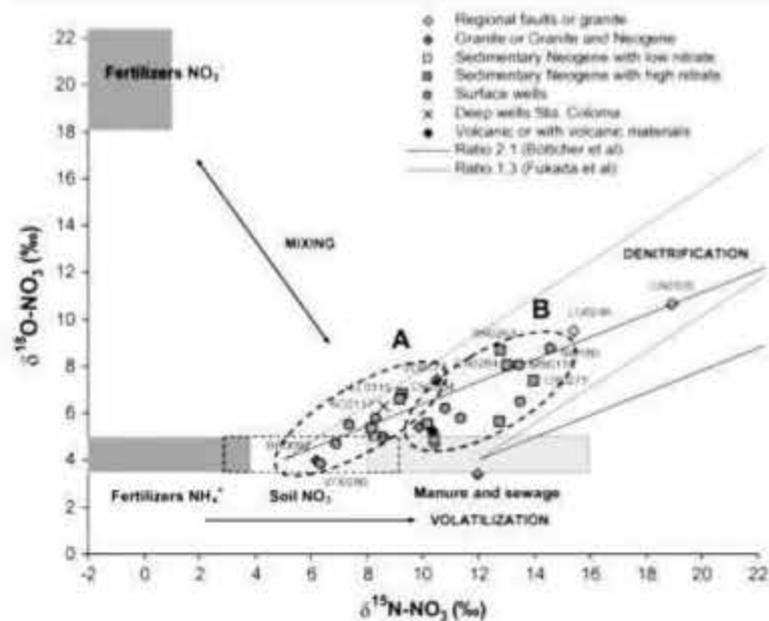
• Aplicaciones de estudio (caso 1)_Caso del Lago Winnipeg



Mayer and Wassenaar (2012)



• Aplicaciones de estudio (caso 2)_Isótopos en la Cuenca de Selva, NE España



NOTICIAS

Instituto del Mar del Perú

Imarpe reporta Floraciones Algales Nocivas a lo largo del litoral peruano

Nota de prensa



Lago Titicaca en riesgo de convertirse en una inmensa lenteja verde

7 de marzo de 2021 - 8:04

Dura realidad. Algas crecen por la contaminación provocada por los desagues de la ciudad. Empresa que construye plantas de tratamiento abandonó los trabajos.

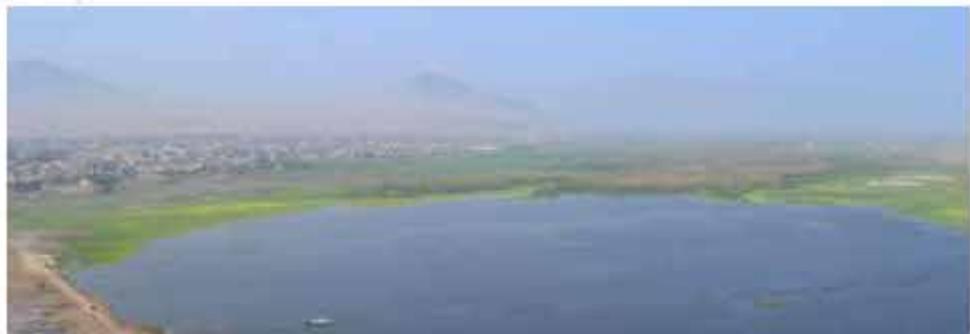
• Este evento llamado fue



Flora acuática. Las algas crecen por el exceso de nutrientes en el agua contaminada con los aguas servidas de la ciudad.



Un documental de NatGeo Latinoamérica sorprendió al Perú con la hazaña de un hombre. Marino Morikawa, un científico peruano-japonés, se había empeñado en recuperar sin ayuda el humedal El Cascajo, a tan solo metros del Océano Pacífico, en el litoral del distrito Chancay en la provincia de Huaral del Departamento de Lima, Perú.



A wide-angle photograph of the Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN) building. The building is a large, multi-story structure with a prominent, rounded, dome-shaped section in the center. The facade is a light beige or tan color. In the foreground, there is a lush green lawn with several trees and shrubs. The sky is bright blue with scattered white clouds. The text "INSTITUTO PERUANO DE ENERGÍA NUCLEAR" is overlaid in white, bold, sans-serif font across the middle of the image.

INSTITUTO PERUANO DE ENERGÍA NUCLEAR