



## **Emisiones de gases de efecto invernadero en el humedal natural El Madrigal**



**JEFFERSON CORREA BRAVO CÓDIGO: 0939820**

**Trabajo de grado como requisito para optar por el título de ingeniero sanitario y ambiental**

**Director**  
**Profesor, Juan Pablo Silva Vinasco, Ph.D (c)**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA DE LOS RECURSOS NATURALES Y DEL AMBIENTE- EIDENAR**  
**PROGRAMA ACADÉMICO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL**  
**SANTIAGO DE CALI**  
**2016**

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Colciencias por la financiación del presente trabajo de grado dentro del marco del proyecto “Secuestro y emisión de gases de efecto invernadero en humedales estratégicos del Valle del Cauca” identificado con el C.I. 2769

A todo el equipo de trabajo y el grupo de investigación de Estudio y Control de la Contaminación Ambiental (ECCA)

A la orientación, apoyo y enseñanzas de mi director de tesis, el profesor Juan Pablo Silva

Al equipo de trabajo tan integro y enriquecedor que fue el apoyo en todo este proceso y sin ellos no hubiera sido posible llegar hasta acá

A todas las personas que fueron constantes y siempre estuvieron presentes durante todo el proceso de formación y que de una u otra manera siempre serán parte importante de todo lo aprendido y que tengo la fortuna de llamarlos amigos

A mi familia que es el punto de partida de toda esta historia

## 1 TABLA DE CONTENIDO

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| RESUMEN.....                                                           | 6  |
| INTRODUCCIÓN.....                                                      | 7  |
| 2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN.....                                    | 9  |
| 3 MARCO TEÓRICO .....                                                  | 13 |
| 3.1 Gases de efecto invernadero.....                                   | 13 |
| 3.1.1 Dióxido de carbono.....                                          | 13 |
| 3.1.2 Metano.....                                                      | 14 |
| 3.1.3 Óxido nitroso.....                                               | 15 |
| 3.2 Humedales Naturales .....                                          | 15 |
| 3.3 Metodologías para la estimación de las emisiones de GEI .....      | 17 |
| 3.3.1 Factores de emisión .....                                        | 17 |
| 3.3.2 Balances de materia .....                                        | 18 |
| 3.3.3 Mediciones en sitio .....                                        | 18 |
| 3.4 GWP (Global Warming Potencial) .....                               | 19 |
| 4 OBJETIVOS.....                                                       | 22 |
| 4.1 Objetivo General.....                                              | 22 |
| 4.2 Objetivos Específicos .....                                        | 22 |
| 5 HIPÓTESIS.....                                                       | 22 |
| 6 METODOLOGÍA .....                                                    | 23 |
| 6.1 Área de estudio .....                                              | 23 |
| 6.2 Campañas de muestreo .....                                         | 24 |
| 6.2.1 Muestreo de agua y sedimentos.....                               | 24 |
| 6.2.2 Muestreo de GEI.....                                             | 25 |
| 6.2.3 Muestreo de gases disueltos (GD) .....                           | 26 |
| 6.3 Determinación de parámetros fisicoquímicos y ambientales .....     | 26 |
| 6.4 Cálculo del flux de GEI .....                                      | 27 |
| 6.5 Determinación de la concentración de los gases disueltos (GD)..... | 28 |
| 6.6 Estimación de los GWP .....                                        | 29 |
| 6.7 Análisis estadístico de los datos.....                             | 29 |
| 7 RESULTADOS Y ANÁLISIS .....                                          | 31 |

|       |                                                                                   |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.1   | Calidad de agua (superficie y fondo) y sedimentos en el humedal El Madrigal ..... | 31 |
| 7.2   | Emisiones de GEI en el humedal El Madrigal .....                                  | 35 |
| 7.2.1 | Flux de Metano ( $\text{CH}_4$ ) .....                                            | 35 |
| 7.2.2 | Flux de Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ) .....                                | 44 |
| 7.2.3 | Flux de Óxido Nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) .....                              | 52 |
| 7.3   | Global Warming Potential (GWP) de los GEI .....                                   | 58 |
| 8     | CONCLUSIONES .....                                                                | 60 |
| 9     | RECOMENDACIONES .....                                                             | 61 |
| 10    | BIBLIOGRAFÍA .....                                                                | 62 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                   |                                                                                                                |    |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b>  | Estratificación térmica en un cuerpo de agua. Fuente: Adaptado de Smith y Smith (2007).<br>.....               | 17 |
| <b>Figura 2.</b>  | Esquema del sistema de cámara estática flotante (dimensiones en mm). Adaptado de Gallardo y Nuñez, (2014)..... | 19 |
| <b>Figura 3.</b>  | Localización del sitio de muestreo .....                                                                       | 23 |
| <b>Figura 4.</b>  | Localización puntos de muestreo en el humedal El Madrigal .....                                                | 24 |
| <b>Figura 5.</b>  | Perfil de distribución de oxígeno y temperatura para los puntos de muestreo .....                              | 34 |
| <b>Figura 6.</b>  | Flux de metano durante el período de muestreo .....                                                            | 37 |
| <b>Figura 7.</b>  | Diagrama de cajas para los flux de metano por punto de muestreo .....                                          | 38 |
| <b>Figura 8.</b>  | Diagramas de caja para el metano disuelto por punto de muestreo .....                                          | 42 |
| <b>Figura 9.</b>  | Flux de $\text{CO}_2$ durante el periodo de muestreo .....                                                     | 46 |
| <b>Figura 10.</b> | Diagramas de caja para los flux de $\text{CO}_2$ por punto de muestreo .....                                   | 47 |
| <b>Figura 11.</b> | Diagramas de caja para $\text{CO}_2$ disuelto por punto de muestreo .....                                      | 50 |
| <b>Figura 12.</b> | Variación temporal para los flux de $\text{N}_2\text{O}$ por punto de muestreo .....                           | 54 |
| <b>Figura 13.</b> | Diagramas de caja para los flux de $\text{N}_2\text{O}$ por punto de muestreo .....                            | 54 |
| <b>Figura 14.</b> | Diagramas de caja para $\text{N}_2\text{O}$ disuelto por punto de muestreo .....                               | 56 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                 |                                                                                                                          |    |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1.</b> | Tiempo de vida y GWP de GEI .....                                                                                        | 20 |
| <b>Tabla 2.</b> | Métodos de análisis de $\text{CO}_2$ , $\text{CH}_4$ y $\text{N}_2\text{O}$ .....                                        | 25 |
| <b>Tabla 3.</b> | Metodologías empleadas para la determinación de los parámetros fisicoquímicos .....                                      | 27 |
| <b>Tabla 4.</b> | Pruebas estadísticas a emplear .....                                                                                     | 30 |
| <b>Tabla 5.</b> | Características fisicoquímicas de calidad del agua (superficie) del Humedal El Madrigal en los puntos de monitoreo ..... | 31 |
| <b>Tabla 6.</b> | Valores de flux de $\text{CH}_4$ reportados en la literatura .....                                                       | 35 |
| <b>Tabla 7.</b> | Comparación entre puntos de muestreo para los flux de metano (Prueba de Mann-Whitney) .....                              | 39 |
| <b>Tabla 8.</b> | Correlaciones de Spearman en cada punto para flux de $\text{CH}_4$ .....                                                 | 40 |

|                                                                                                              |                                      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>Tabla 9.</b> Comparación entre puntos para el metano disuelto (Prueba de Mann-Whitney) .....              | 43                                   |
| <b>Tabla 10.</b> Correlaciones de Spearman en cada punto para CH <sub>4</sub> disuelto .....                 | 44                                   |
| <b>Tabla 11.</b> Valores de flux de CO <sub>2</sub> reportados en la literatura .....                        | 45                                   |
| <b>Tabla 12.</b> Comparación entre puntos para los flux de CO <sub>2</sub> (Prueba de Mann-Whitney).....     | 47                                   |
| <b>Tabla 13.</b> Correlaciones de Spearman para los flux de CO <sub>2</sub> por punto de muestreo .....      | 48                                   |
| <b>Tabla 14.</b> Comparación entre puntos para CO <sub>2</sub> disuelto (Prueba de Mann-Whitney) .....       | 51                                   |
| <b>Tabla 15.</b> Correlaciones de Spearman para CO <sub>2</sub> disuelto por punto de muestreo .....         | 51                                   |
| <b>Tabla 16.</b> Valores de flux de N <sub>2</sub> O reportados en la literatura .....                       | <b>¡Error! Marcador no definido.</b> |
| <b>Tabla 17.</b> Comparación entre puntos para los flux de N <sub>2</sub> O (Prueba de Mann-Whitney).....    | 55                                   |
| <b>Tabla 18.</b> Correlaciones de Spearman para los flux de N <sub>2</sub> O en los puntos de muestreo ..... | 55                                   |
| <b>Tabla 19.</b> Comparación entre puntos para el N <sub>2</sub> O disuelto (Prueba de Mann-Whitney).....    | 57                                   |
| <b>Tabla 20.</b> Correlaciones de Spearman para el N <sub>2</sub> O disuelto en cada punto .....             | 58                                   |
| <b>Tabla 21.</b> Valores obtenidos para los GWP por punto para cada uno de los GEI .....                     | 59                                   |

## RESUMEN

En la presente investigación se estudió la dinámica de la generación y captura de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en un humedal natural eutrofizado bajo condiciones tropicales denominado El Madrigal, ubicado en la vereda El Madrigal, del municipio de Riofrío, Valle del Cauca. Con tal propósito se evaluó la variación espacial de las emisiones de los GEI tales como metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) y se estableció su posible correlación con parámetros de calidad de agua como pH, oxígeno disuelto, potencial de óxido reducción, alcalinidad, fosfatos, nitratos entre otros y a su vez con el contenido de materia orgánica y nutrientes presente en los sedimentos. En este sentido, se determinaron y compararon las emisiones en cuatro puntos de muestreo establecidos en el humedal con características diferentes: P1 (Zona de intercambio de agua y sedimentos con Río Cauca), P2 (Zona influenciada por actividades piscícolas), P3 (Zona influenciada por vertimientos de aguas residuales y presencia de vegetación) y P3A (Zona sin cobertura vegetal). En cada punto se realizaron mediciones de gases de efecto invernadero, parámetros in situ, calidad de agua y, sedimentos.

Los valores de flux obtenidos evidenciaron que el humedal El Madrigal actuó como fuente y sumidero de gases de efecto invernadero durante todo el período de muestreo. El punto P1 presentó flux promedios de  $-1,96 \pm 3,10 \text{ g.CH}_4.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ;  $-0,12 \pm 7,63 \text{ g.CO}_2.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  y  $1,73 \pm 5,75 \text{ mg.N}_2\text{O}.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ . Para el caso del punto P2 se obtuvieron flux promedios de  $0,898 \pm 1,27 \text{ g.CH}_4.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ;  $1,03 \pm 9,31 \text{ g.CO}_2.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  y  $-1,19 \pm 5,08 \text{ mg.N}_2\text{O}.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ . Por su parte el punto P3 evidenció flux promedios de  $3,08 \pm 3,99 \text{ g.CH}_4.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ;  $-2,74 \pm 9,83 \text{ g.CO}_2.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  y  $2,06 \pm 5,20 \text{ mg.N}_2\text{O}.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ . Por último los flux promedios obtenidos para el punto P3A fueron  $1,80 \pm 6,89 \text{ g.CH}_4.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ;  $1,40 \pm 8,40 \text{ g.CO}_2.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  y  $-1,24 \pm 6,43 \text{ mg.N}_2\text{O}.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ .

Las pruebas estadísticas indicaron que los flux de los gases de efecto invernadero estudiados presentaron una variación espacial significativa entre los puntos muestreados.  $\text{CH}_4$  presentó variación entre los puntos P1, P2 y P3 ( $p < 0.001$  Mann-Whitney) y evidenció similitudes entre los puntos P3A-P3 y P3A-P2 ( $p > 0.05$  Mann-Whitney). Para  $\text{CO}_2$  se evidenció similitud para los flux obtenidos en los cuatro puntos ( $p > 0.05$  Mann-Whitney). Por su parte, para el óxido nitroso también se presentó un comportamiento similar en los cuatro puntos sin variación significativa ( $p > 0.05$  Mann-Whitney). Con respecto a las relaciones entre los parámetros de calidad de agua, sedimentos y los flux de gases de efecto invernadero, se determinó que los parámetros con mayor influencia sobre la producción y consumo de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  fueron hierro férrico ( $\text{Fe}^{+3}$ ) Coeficiente Spearman = -73%, nitratos ( $\text{NO}_3$ ) (Coeficiente Spearman = -65%) y los nitritos ( $\text{NO}_2$ ) en sedimentos Coeficiente Spearman = 86%, respectivamente.

Los resultados obtenidos en este estudio evidenciaron que la intervención antrópica contribuye al estado eutrófico del ecosistema y este a su vez influencia la dinámica de producción y consumo de GEI favoreciendo el incremento en la generación de estos, demandando medidas de manejo y control que permitan mitigar el impacto frente al cambio climático.

## INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 200 años las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ ) se han incrementado considerablemente en un 30%, 145% y 15% respectivamente. El principal problema relacionado con este incremento, es la asociación de estas emisiones con el calentamiento global y por ende al cambio climático. Las concentraciones atmosféricas de gases de efecto invernadero (GEI) han llegado en la actualidad a 358 ppmv para el  $\text{CO}_2$ , 1720 ppbv de  $\text{CH}_4$  y 312 ppbv de  $\text{N}_2\text{O}$ . Estas tendencias pueden atribuirse en gran parte a las actividades humanas, el uso de combustibles fósiles, principalmente el uso del suelo y la agricultura (IPCC, 2006).

Los GEI son emitidos desde fuentes antropogénicas tales como producción y uso de combustibles fósiles, agricultura y actividades industriales y fuentes naturales. La principal fuente natural de GEI son los humedales (Whalen, 2005). Los humedales ocupan el 6% de la superficie terrestre mundial con un contenido aproximado del 12% del total de carbono almacenado en el mundo y juegan un papel importante en la dinámica de generación y captura de GEI (Walter et al., 2007). En este sentido el Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC, por sus siglas en inglés) ha encontrado que las fuentes naturales contribuyen con el 44-54% de las emisiones de  $\text{N}_2\text{O}$  y 30-40% de las emisiones de  $\text{CH}_4$ , resaltando que los suelos y humedales tropicales aportan aproximadamente un 22-27 % de  $\text{N}_2\text{O}$  y 24 % de  $\text{CH}_4$  (IPCC, 2001).

Dada la necesidad de establecer escenarios para disminuir los impactos del calentamiento global, es importante cuantificar el aporte de las emisiones de gases de efecto invernadero desde las diferentes fuentes donde se producen, dentro de las cuales se encuentran las emisiones provenientes de los ecosistemas acuáticos, como lo humedales, los cuales presentan considerables incertidumbres en sus estimaciones. De acuerdo a Lasso (2010) estas incertidumbres están asociadas a la carencia de información confiable sobre metodologías de estimación de emisiones de GEI basadas en factores de emisión, las cuales no contemplan las condiciones locales.

Los humedales desempeñan un papel importante en el ciclo del carbono del planeta como en las funciones que desempeñan en el ciclo del agua y de la materia orgánica, reciclando nutrientes, mantenimiento de redes tróficas y estabilización de sedimentos (Hernández, 2010; Reddy y DeLaune, 2008; Wetzel, 2001). La captación de carbono se realiza, en su mayoría, a través de las plantas que fijan el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de la atmósfera y lo convierten en carbono orgánico de lo cual se han reportado productividades de  $0.4\text{-}32 \text{ Mg C ha}^{-1}\text{año}^{-1}$  para diferentes humedales. Las condiciones de suelo saturados con agua, favorece también la acumulación de carbono, ya que disminuye la velocidad de descomposición de la materia orgánica, la cual oscila entre 470 y 2902  $\text{Mg C ha}^{-1}\text{año}^{-1}$  (Hernández, 2010; Wetzel, 2001).

Sin embargo, debido a la intervención antropogénica y la alteración de los ciclos biogeoquímicos los humedales pueden actuar como una fuente importante de GEI. Las condiciones de saturación de los humedales propician la formación de zonas anaerobias donde se favorece la producción de metano ( $\text{CH}_4$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), de las cuales se estima que se producen entre  $0.001\text{-}1.810 \text{ Mg CH}_4 \text{ ha}^{-1}\text{año}^{-1}$  para humedales situados en diferentes zonas geográficas (Environmental Protection Agency, 1994; Whalen, 2005).

Debido a esto, la importancia de los humedales radica en su rol como sumideros de carbono y como generadores de GEI bajo ciertas condiciones, dado que en la actualidad los humedales naturales se encuentran en amenaza debido a la destrucción de estos ecosistemas con la descarga de agua residual por parte de comunidades, la escorrentía procedente del drenaje de cultivos y las prácticas inadecuadas de manejo y disposición de residuos sólidos y urbanización (Cowardin *et al.*, 1979; Pantoja *et al.*, 2013).

De acuerdo a lo anterior, y por la alta incertidumbre que existe sobre el impacto en las emisiones de GEI en humedales naturales en condiciones tropicales, este trabajo de grado se enfocará en estimar las emisiones de gases de efecto invernadero en un humedal natural del Valle del Cauca denominado El Madrigal y se determinará la influencia de los parámetros fisicoquímicos en la generación de los GEI. De esta manera se determinará si este humedal natural actúa como fuente o sumidero de dichos gases.

## 2 ANTECEDENTES Y JUSTIFICACIÓN

El calentamiento global afecta a la población humana y es el resultado del aumento de gases de efecto invernadero (GEI). Tres de los GEI más importantes son dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) y óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). A pesar de que  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$  están presentes en bajas concentraciones en la atmósfera, son 25 y 298 veces más potentes como gases de efecto invernadero que el  $\text{CO}_2$ , respectivamente (IPCC, 2001; IPCC, 2006). Donde en la actualidad las emisiones de gases de efecto invernadero superan 49  $\text{GtCO}_2\text{-eq/año}$  (gigatoneladas en equivalentes a  $\text{CO}_2$  al año) de acuerdo con lo reportado por IPCC (2014), lo que pone en evidencia el impacto generado por las actividades antrópicas y su incremento en las últimas tres décadas.

Aproximadamente entre el 30-40% de las emisiones globales de  $\text{CH}_4$  son producidas por fuentes naturales ( $150\text{-}237 \text{ Tg CH}_4 \text{ año}^{-1}$ ). Por su parte el 44 a 54% de las emisiones de  $\text{N}_2\text{O}$  se atribuyen a dichas fuentes ( $9,6 \text{ } 10,8 \text{ Tg N}_2\text{O año}^{-1}$ ) (IPCC, 2006). De estas fuentes naturales, se estima que entre el 22-27% de  $\text{N}_2\text{O}$  y 24% de  $\text{CH}_4$  se emitirán a partir de los humedales tropicales y los suelos (Whalen, 2005). Por lo tanto, los humedales desempeñan un papel importante en la regulación de los gases de efecto invernadero como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{N}_2\text{O}$ .

Los humedales naturales cubren del 8 al 10% de la superficie terrestre del planeta (dependiendo de cómo se definan) y contienen entre el 10 y el 20% del carbono presente en la superficie (Wetzel, 2001). De esta manera desempeñan una función importante en el ciclo global del carbono (Sahagian y Melack, 1998; IPCC, 1996). Cuando se incluyen los humedales costeros y las turberas, estos representan el mayor componente de la acumulación de carbono (Dixon y Krankina, 1995), donde se estima que el carbono acumulado en los humedales se eleva a un total de 230 gigatoneladas (Gt) sobre un total de unas 1,930 Gt. De igual forma, se calcula que los depósitos de turba contienen un total de 541 Gt de carbono (Immirizi y Maltby, 1992).

En los últimos años los humedales corren peligro continuo de degradación debido a la construcción de obras de infraestructura, a los vertimientos de agua residual por parte de comunidades aledañas, a su conversión en tierras agrícolas y para otros usos (IPCC, 1996; Huttunen *et al.*, 2003). Los humedales almacenan grandes cantidades de carbono y cuando estos se destruyen o degradan se liberan cantidades de  $\text{CO}_2$  y otros gases de efecto invernadero a la atmósfera. Por tanto, conservar humedales es una forma viable de mantener los depósitos de carbono existentes y evitar emisiones de  $\text{CO}_2$  y otros gases de efecto invernadero (IPCC, 1996; Beringer *et al.*, 2013).

Acorde con lo anterior, el papel de los humedales en la liberación y la absorción de los GEI como el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y el metano ( $\text{CH}_4$ ), está siendo cada vez más estudiado (Bellido *et al.*, 2012; Beringer *et al.*, 2012; Sun *et al.*, 2013). Estos gases contribuyen de manera significativa al cambio climático global y según investigaciones se ha demostrado que los humedales pueden liberar un promedio de 145 Tg de metano ( $\text{CH}_4$ ) a la atmósfera por año (Whalen, 2005; Xing *et al.*, 2005).

Sin embargo, el papel de los humedales en el intercambio gaseoso es de difícil entendimiento debido a que se presentan una absorción simultánea de metano por todos los tipos de suelo en casi 40 Tg por año (Palma *et al.*, 2009). A nivel mundial la comprensión de la liberación de metano es aún incipiente, ya que según Palma *et al.* (2009), las estimaciones de la liberación de metano de los

humedales y cursos de agua carece de un seguimiento continuo que permitan cuantificar la cantidad de dicho gas emitida. De igual forma, se carece de información que señale el comportamiento de las emisiones continuas de  $\text{N}_2\text{O}$  y de la manera como está se influencia con el nitrógeno contenido en los sedimentos cuando el humedal se considera como eutrofizado, así como también la repercusión en los procesos de nitrificación-desnitrificación (Sun *et al.*, 2013; Xing *et al.*, 2005).

Purvaja y Ramesh (2001) estimaron que los humedales en condiciones subtropicales emiten 1,76 Tg  $\text{CH}_4$  año. Sin embargo, su análisis no incluye el intercambio gaseoso de los humedales fluviales, generados en época de inundaciones. Se trata de una exclusión importante, ya que las zonas ribereñas se han identificado en otros lugares, como puntos de liberación de  $\text{CH}_4$  y son responsables de una significativa contribución a las emisiones totales.

Diferentes estudios muestran que los cuerpos de agua lenticos eutrofizados en contraste con los no eutrofizados realizan mayores aportes en las emisiones de gases de efecto invernadero (Huttunen *et al.*, 2003; Forster *et al.*, 2007; Gallardo y Nuñez, 2014; Bellido *et al.*, 2012) actuando como fuente significativa en el inventario de emisiones mundiales de GEI. Debido a la dinámica que caracteriza a los ecosistemas acuáticos, los humedales se ven influenciados por diferentes variables ambientales que limitan o favorecen los procesos que se llevan a cabo en estos. Dentro de los cuales se encuentran los procesos de captura de carbono y descomposición de la biomasa, entre otros procesos de reciclaje de nutrientes que a su vez se asocian con la producción y consumo de gases de efecto invernadero (Aragon *et al.*, 2011).

De acuerdo con Huttunen (2001), dentro de los principales parámetros fisicoquímicos y ambientales que condicionan la generación y consumo de gases dentro de un humedal natural se encuentran la temperatura, el oxígeno disuelto y la cantidad de nutrientes, ya que estos favorecen o limitan la actividad de los microorganismos que propician la transformación de la materia orgánica presente en estos ecosistemas. De igual forma, las condiciones de luz solar también afectan la velocidad con la cual se llevan a cabo estos procesos de transformación e influyen la disponibilidad de oxígeno, debido a los procesos de fotosíntesis. Adicionalmente, existen relaciones entre los procesos microbianos que afectan la producción y emisión de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ ; estos a su vez están regulados por variables tales como sedimentos, temperatura del agua, disponibilidad de oxígeno, disponibilidad y composición de materia orgánica, la química de sedimentos y agua, presencia de aceptores de electrones (condiciones redox), pH, conductividad eléctrica (CE) y factores como profundidad del agua y tamaño de los lagos (Bellido *et al.*, 2012; Stadmark y Leonardson, 2005; Juutinen *et al.*, 2009).

La disponibilidad de fósforo (P) y nitrógeno (N) se asocia con la producción de GEI, debido a que estos compuestos son limitantes de la producción primaria. La concentración de nutrientes en los cuerpos de agua lénticos se enriquece de cargas externas de agua residual y fertilizantes. El incremento de la concentración de nitrógeno orgánico, amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y el fósforo inorgánico soluble en la columna de agua generan altos niveles tróficos que favorecen la producción primaria e intensifican el consumo de oxígeno aumentando la liberación de metano (Liikanen, 2002b; Huttunen *et al.*, 2003; Aragon *et al.*, 2011). En cuanto al  $\text{N}_2\text{O}$ , su producción se hace significativa cuando se presenta alta disponibilidad de  $\text{NO}_3$  (Huttunen *et al.*, 2003).

Según Ortiz y Álvarez (2012), existe una gran variabilidad en las emisiones de metano, que no parecen seguir un patrón climático o latitudinal, aunque sí se aprecian variaciones estacionales. Los máximos de emisión se han detectado cuando aumenta la temperatura del suelo y disminuye el nivel de agua, cuando tiene lugar un incremento en la actividad de las bacterias productoras de metano. Para los investigadores, el hecho de que no se observe una relación lineal entre la emisión de metano y la temperatura del suelo a escala mundial, sugiere que las condiciones locales son muy importantes en el control de las emisiones de metano (Bellido et al., 2012; Ortiz y Álvarez, 2012).

A pesar de que los humedales presentan una gran importancia en los países del trópico debido a los servicios ecosistémicos que brindan, existe un déficit de información sobre la dinámica de las emisiones de GEI, dado que en su mayoría dicho comportamiento se ha estudiado en el subtrópico (Huttunen et al., 2003; Xing et al., 2005; Bellido et al., 2012) y no se adaptan a las condiciones que se presentan en Colombia. Para el caso de Colombia, los humedales interiores del país son de gran importancia no sólo desde el punto de vista ecológico sino también socioeconómico, por sus múltiples funciones, valores y atributos, los cuales son esenciales para la sociedad en su conjunto. Cabe resaltar, que la alteración de su equilibrio natural por actividades antrópicas tiene un costo económico, social y ecológico.

Sin embargo, la comprensión de los impactos negativos asociados a las intervenciones antrópicas y su papel en la alteración de las funciones de los humedales es incipiente en condiciones tropicales y particularmente en Colombia. Por lo cual existe una brecha por investigar la dinámica de los gases de efecto invernadero en los ecosistemas acuáticos. La importancia de estudiar la dinámica de GEI en nuestros humedales se evidencia a través de estudios reportados por Canchala (2014), Gallardo y Nuñez (2014) y Betancourt (2014) que han evidenciado las alteraciones que presentan las actividades antrópicas sobre el funcionamiento de estos ecosistemas y la influencia de la contaminación y el estado trófico en las emisiones de GEI permitiendo un mayor entendimiento del papel que desempeñan los humedales en el trópico a la luz del cambio climático.

De esta manera se pretende comprender la función de los humedales en las condiciones particulares y propias del trópico, en el caso de Colombia con un importante número de este tipo de ecosistemas y con un significativo deterioro de los mismos debido a diferentes actividades antropogénicas (Ministerio del Medio Ambiente-Instituto de Investigaciones de Recursos Biológicos Alexander Von Humboldt, 1999). Como es el caso del humedal El Madrigal que se encuentra asociado a una zona de recarga de ladera y puede presentar una evolución rápida en su colmatación por el uso indiscriminado de ganadería en la zona de ladera. Además, del continuo vertimiento de agua residual y la escorrentía agrícola que llega procedente de los monocultivos que se han posicionado en las cercanías, junto con la recarga por parte de agua del río Cauca en los períodos de lluvias e inundaciones. Por lo cual, este ecosistema se ha sometido a diferentes tensiones ambientales externas que conllevan al aumento de la carga de materia orgánica y agroquímicos que intervienen en el proceso de colmatación y cambio del sistema, al igual que modifica las condiciones de calidad de agua y estado trófico que a su vez puede estimular la generación de GEI que se presenten para este tipo de ecosistemas.

De acuerdo con lo anterior, el presente trabajo de investigación aportará insumos para el entendimiento de la dinámica de los GEI en los ecosistemas lenticos eutrofizados que se encuentran

en el trópico, a partir del caso de estudio del humedal El Madrigal, donde se determinará la variación espacial de las emisiones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  y la influencia de los parámetros fisicoquímicos de calidad de agua y ambientales presentes en la zona. La comprensión de estos fenómenos puede contribuir a llevar a cabo estrategias que promuevan un manejo adecuado e integral del humedal El Madrigal y de los otros humedales que se encuentren en zonas con características similares.

### 3 MARCO TEÓRICO

#### 3.1 Gases de efecto invernadero

Un gas de efecto invernadero (GEI) es uno de los varios gases que pueden absorber y emitir radiación de onda larga (infrarroja) en la atmósfera planetaria. Este fenómeno se denomina a menudo como efecto invernadero (IPCC, 2001). De la luz del sol que cae sobre la superficie de la Tierra, aproximadamente el 40% de esa energía se vuelve a irradiar hacia la atmósfera en forma de radiación de onda larga. Aproximadamente el 75% de esa energía de onda larga radiada hacia la atmósfera es absorbida por el vapor de agua, dióxido de carbono, metano y otros gases de efecto invernadero (IPCC, 2001; IPCC, 2006).

Dado que este proceso de absorción molecular ocurre de manera natural, la posterior re-radiación de energía de estos gases es multidireccional. Como resultado, aproximadamente el 50% de la emisión de onda larga se vuelve e irradiar hacia la Tierra donde se convierte de nuevo en energía térmica. A través de este proceso, los gases de efecto invernadero contribuyen a la cantidad de energía calorífica liberada en la superficie de la Tierra y en la atmósfera inferior (IPCC, 2001).

Desde el comienzo de la Revolución Industrial, las concentraciones de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso han aumentado dramáticamente debido a las actividades humanas. La combustión de combustibles fósiles, el uso del suelo, la agricultura cada vez más intensiva, y una población humana global en expansión son las causas principales de este aumento. Otros gases de efecto invernadero que se encuentran en la atmósfera de nuestro planeta son el vapor de agua, el ozono, el hexafluoruro de azufre y los clorofluorocarbonos (Guo y Zhou, 2007).

##### 3.1.1 Dióxido de carbono

El dióxido de carbono es un importante gas que regula el calentamiento global de la superficie de la Tierra, además de ser la primera fuente de carbono para la vida en la Tierra y ser el medio de transferencia de carbono más rápido de la naturaleza (IPCC, 2007). En la actualidad las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera se deben en su mayoría a las actividades antropogénicas procedentes de la quema de combustibles fósiles por lo cual es el factor con mayor importancia para determinar las concentraciones de CO<sub>2</sub> durante el siglo 20 y 21. En comparación, la deforestación mundial añade entre dos y cuatro veces más CO<sub>2</sub> a la atmósfera que la reforestación de todas las áreas despejadas que restan (IPCC, 2007).

Si todo el carbono emitido hasta ahora por las intervenciones realizadas en los ecosistemas se logrará restaurar y reincorporar a la biosfera terrestre, al final del siglo la concentración de CO<sub>2</sub> sería de 40 a 70 ppm menos de lo que sería si no se hubiera producido tal intervención (IPCC, 2007). Existe una suficiente capacidad de absorción en el océano para incorporar entre un 70 a 80% de las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> previsibles a la atmósfera, aunque este proceso tarde siglos debido a la tasa de mezcla en el océano. Como resultado, incluso después de varios siglos de producidas las emisiones, alrededor de un cuarto del aumento de la concentración causada por estas emisiones todavía seguirá presente en la atmósfera (IPCC, 2007).

En los cuerpos de agua, el  $\text{CO}_2$  es retirado de la atmósfera por la fotosíntesis de los organismos fototróficos y es devuelto a ella mediante la transformación aerobia o anaerobia de la materia orgánica que realizan los microorganismos quimiorganotróficos (Brock *et al.*, 2004). El  $\text{CO}_2$  presenta alta solubilidad en agua y es transportado de los sedimentos a la columna de agua y de ella a la atmósfera por procesos de difusión. La concentración del  $\text{CO}_2$  en el agua es regulada por la respiración y la producción primaria, es por ello que los humedales se consideran tanto fuentes como sumideros de este compuesto (Liikanen, 2002b).

### 3.1.2 Metano

El metano ( $\text{CH}_4$ ) es un gas químicamente traza y radiativamente activo que se produce a partir de una amplia variedad de procesos anaerobios y que se elimina principalmente por reacción con radicales hidroxilo (OH) en la oxidación que ocurre en la troposfera entre el  $\text{CH}_4$  por parte del OH. (Allen *et al.*, 2007).

Las fuentes conocidas más importantes de metano a la atmósfera provienen de origen natural donde se destacan los humedales y los océanos; por otro lado, se encuentran las fuentes antropogénicas entre las cuales se encuentran los rellenos sanitarios, las plantas de tratamiento de agua residual y la quema de biomasa, entre otros (IPCC, 2001).

Las emisiones procedentes de las distintas fuentes se resumen para un total mundial de alrededor de 600 Tg/año, de los cuales alrededor del 60% están relacionados con actividades humanas como la agricultura, el uso de combustibles fósiles y la eliminación de residuos. Esto es consistente con la estimación del *Informe Especial del IPCC Escenarios de Emisiones* (IEEE) de 347 Tg/año para las emisiones antropogénicas de  $\text{CH}_4$  para el año 2000 (Arah y Stephen, 1998).

Esta evidencia se suma a la preocupación de que el calentamiento global se espera puede dar lugar a un incremento de estas emisiones debido al desprendimiento de metano de los océanos con el aumento de la temperatura y por lo tanto ocurra una retroalimentación positiva de los cambios que afectan el sistema climático (Kiene, 1991). Esto aunado a que la tasa de pérdida media global de  $\text{CH}_4$  atmosférico está dominada por la reacción con OH en la troposfera, por lo cual es menor la destrucción que se genera del  $\text{CH}_4$  que las emisiones que van en aumento (Kiene, 1991).

El  $\text{CH}_4$  se produce por la acción de los microorganismos metanogénicos cuando se presentan ambientes con baja disponibilidad de oxígeno, como es el caso de los sedimentos o aguas contaminadas (Liikanen, 2002b; Brock *et al.*, 2004). El  $\text{CH}_4$  es producto de la reducción del  $\text{CO}_2$ , en la cual el  $\text{H}_2$ , el acetato y alcoholes son usados como donadores de electrones. El  $\text{CH}_4$  es poco soluble en el agua, por ello luego de producirse en los sedimentos se transporta a favor de un gradiente de concentración a zonas con alta disponibilidad de oxígeno en donde puede ser oxidado por los microorganismos metanotrofos (Huttunen *et al.*, 2001a). La ebullición es uno de los principales mecanismo de transporte del metano desde los sistemas acuáticos hacia la atmósfera. Este proceso corresponde a la formación de burbujas de metano en los sedimentos, las cuales se acumulan hasta generar una presión suficiente para ser liberadas a través de la columna de agua a la atmósfera (Huttunen *et al.*, 2001a). Las emisiones de  $\text{CH}_4$  pueden ser mayores en cuerpos de

agua eutrofizados con hipolimnion anóxico cuando se cuenta con valores de temperatura entre 0 y 35 °C (Liikanen, 2002b; Brock *et al.*, 2004).

### 3.1.3 Óxido nitroso

El óxido nitroso es un gas traza y radiativamente activo que se produce a partir de una amplia variedad de fuentes biológicas en suelos y agua y se elimina principalmente en la estratosfera por fotólisis y la reacción con átomos de oxígeno excitado electrónicamente (Wu *et al.*, 2009).

Las principales fuentes de  $N_2O$  son los océanos a pesar que una determinación exacta del flujo de este gas proveniente del océano es difícil de establecer, a causa de las incertidumbres asociadas a la cuantificación del coeficiente de intercambio de gases, dada la variabilidad temporal de la presión parcial de  $N_2O$  y de la temperatura (Tallec *et al.*, 2008).

Se cree que las emisiones de  $N_2O$  procedentes de las actividades agrícolas y naturales generan un aumento de la disponibilidad de N del suelo, debido al uso de fertilizantes, lo cual puede explicar el incremento de las abundancias atmosféricas de  $N_2O$  durante los últimos 150 años (Wu *et al.*, 2009).

El  $N_2O$  es un importante gas de efecto invernadero, que interviene en el calentamiento global, teniendo un efecto invernadero de 200 a 300 veces más fuerte que la producida por el dióxido de carbono (Rich *et al.*, 2004). También participa en la formación de ozono atmosférico. Diversos estudios demuestran que es responsable del 5% del calentamiento global, pudiendo llegar en un futuro hasta ocasionar el 10% (Mosier *et al.*, 1998; Menyailo y Krasnoshchekov, 2003; Takaya *et al.*, 2003; Mora *et al.*, 2007). En el caso de  $N_2O$  se ha incrementado su concentración en la atmósfera a razón de 0.6 a 0.9 ppbv por año y el tiempo de vida media en la atmósfera es de 114 años.

El  $N_2O$  es un producto intermedio de los procesos de nitrificación y denitrificación. La nitrificación corresponde al proceso de oxidación del nitrógeno amoniacal a nitratos en presencia de oxígeno por medio de microorganismos tanto heterotróficos como autotróficos (Wrage *et al.*, 2001). Este proceso comprende dos etapas, la primera es la nitrificación o nitrificación la cual implica la oxidación de amonio ( $NH_4^+$ ) a nitrito ( $NO_2^-$ ) vía hidroxilamina ( $NH_2OH$ ) por medio de microorganismos oxidadores de  $NH_4^+$  (Wrage *et al.*, 2001). La segunda etapa es la nitrificación o nitrificación II la cual involucra la oxidación del nitrito ( $NO_2^-$ ) a nitrato ( $NO_3^-$ ) mediante microorganismos oxidadores de  $NO_2^-$  (Wrage *et al.*, 2001). Por su parte la denitrificación consiste en la reducción  $NO_3^-$  a nitrógeno molecular ( $N_2$ ) por microorganismos heterotróficos los cuales requieren para su buen desarrollo bajas concentraciones de oxígeno y alta disponibilidad de materia orgánica biodegradable (Liikanen, 2002b; Sanabria y Sánchez, 2009).

## 3.2 Humedales Naturales

Los humedales naturales son ecosistemas con dependencia de regímenes acuáticos, naturales, permanentes o temporales, lénticos o lóticos, dulces o salubres, que corresponden a aquellas áreas que están inundadas o saturadas por agua superficial o subterránea en una frecuencia y duración suficiente para mantener, y en circunstancias normales, una prevalencia de vegetación típicamente adaptada para la vida en condiciones de suelo saturados (Ramsar, 1975; Keddy, 2010). Los

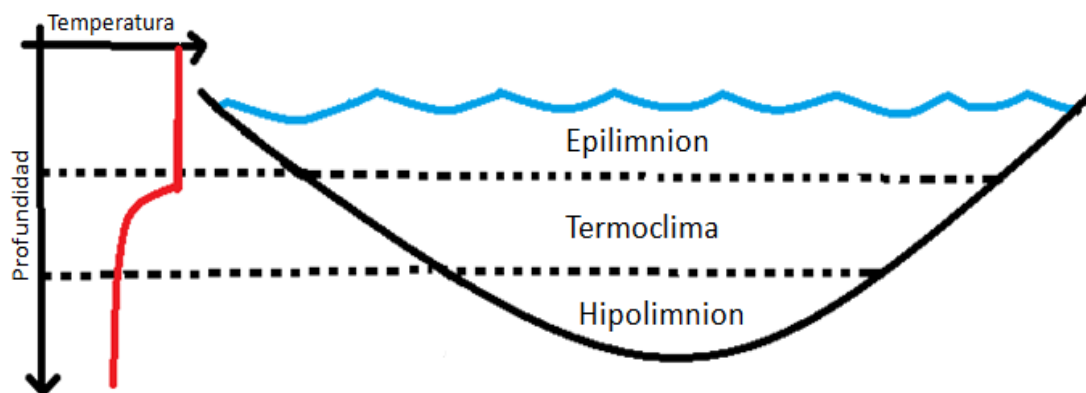
humedales generalmente incluyen pantanos, marismas, turberas, y áreas similares (Cowardin *et al.*, 1979; Wetzell, 2001).

La importancia de los humedales naturales radica tanto en sus peculiaridades biológicas (vegetación y fauna especializada) como en las funciones que desempeñan en el ciclo del agua y de la materia orgánica, reciclando nutrientes, mantenimiento de redes tróficas y estabilización de sedimentos. Tienen un importante papel como "depuradoras" naturales, contribuyendo al mantenimiento de la calidad del agua subterránea y superficial (Environmental Protection Agency, 1994; Keddy, 2010; Reddy y DeLaune, 2008).

A este aspecto, es importante destacar que del estudio de su dinámica y actuación se derivan los denominados sistemas de depuración de agua residual como las lagunas y los humedales artificiales, que imitan la dinámica de los humedales naturales, pero con una mayor velocidad que la que se produce en los humedales naturales (Environmental Protection Agency, 1994; Mitsch y Gosselink, 2011).

Cabe resaltar, que el aprovechamiento de los humedales naturales para el tratamiento de agua residual está totalmente restringido, ya que supone un grave impacto al ambiente y la posibilidad de contaminar los acuíferos y los ecosistemas circundantes. Sin embargo, en la actualidad en algunas zonas aledañas a los humedales naturales se destruye el ecosistema con la descarga de agua residual por parte de comunidades y de igual forma se generan problemas por escorrentía que llega a estos procedentes del drenaje de cultivos, lo cual termina contaminando con agroquímicos a dichos cuerpos de agua (Cowardin *et al.*, 1979; Pantoja *et al.*, 2013).

La columna de agua de los humedales se estratifica de acuerdo con las variaciones de temperatura, incidencia de luz y disponibilidad de oxígeno. La temperatura es un factor que influencia la velocidad de los procesos bioquímicos y físicos, sus cambios a través de la columna de agua generan tres zonas conocidas como epilimnion, termoclina e hipolimnion, que van de mayor a menor temperatura (Figura 1). En cuanto a la incidencia de luz que se relaciona inversamente con la profundidad y de la cual dependen los procesos de fotosíntesis, se diferencian tres zonas identificadas como fótica, disfótica y afótica. Por otro lado referente a la disponibilidad de oxígeno se presentan diferentes patrones de distribución, que para el caso de cuerpos de agua eutrofizados predomina el de tipo clinogrado, en el cual la concentración es mayor en la superficie debido a la actividad fotosintética (Keddy, 2010; Mitsch y Gosselink, 2011).



**Figura 1.** Estratificación térmica en un cuerpo de agua. Fuente: Adaptado de Smith y Smith (2007).

La biogeoquímica de los humedales comprende tanto los procesos de transformación al interior del sistema como el intercambio de compuestos químicos con sus alrededores. Los suelos de los humedales permanecen generalmente inundados lo que hace que prevalezcan las condiciones anaerobias y se generen diferentes procesos de reducción que tienen como productos finales el  $\text{CH}_4$  y el  $\text{N}_2\text{O}$  para el carbono y el nitrógeno respectivamente (Huttunen et al., 2003; Mitsch & Gosselink, 2011). Cuando se cuenta con un exceso de oxígeno, el carbono y el nitrógeno son transformados en  $\text{CO}_2$  y  $\text{NO}_3^-$  por la acción microbiana. Por el contrario el fósforo durante los procesos microbianos no experimenta cambios de valencia (Keddy, 2010).

### 3.3 Metodologías para la estimación de las emisiones de GEI

En la actualidad existen diferentes metodologías para determinar los GEI. Dentro de estas se encuentran los factores de emisión, los balances de materia y las mediciones en sitio que se pueden llevar a cabo mediante las cámaras estáticas y dinámicas.

#### 3.3.1 Factores de emisión

Un factor de emisión es una relación entre la cantidad de contaminante emitido a la atmósfera con una unidad de actividad asociada a dicha emisión, como por ejemplo la cantidad de material procesado o la cantidad de combustible usado. Para el caso de la estimación de metano ( $\text{CH}_4$ ) en los humedales con contenido orgánico el IPCC (2006) propone la siguiente fórmula:

$$CH_4\text{-orgánico} = \sum_{c,n,p} (A_{c,n,p} \times ((1 - \text{Frac}_{ditch}) \times EF_{CH_4\text{-land}_{c,n}} + \text{Frac}_{ditch} \times EF_{CH_4\text{-ditch}_{c,p}}))$$

Dónde:

$CH_4\text{-orgánico}$  = Pérdida anual de  $\text{CH}_4$  en suelos orgánicos drenados,  $\text{kg CH}_4 \text{ año}^{-1}$

$A_{c,n,p}$  = Área de la tierra de los suelos orgánicos drenados en una categoría de uso del suelo en la zona climática c, estado de los nutrientes n y el tipo de suelo p, ha

$EF_{CH_4\text{-land}_{c,n}}$  = Factores de emisión para las emisiones de  $\text{CH}_4$  directas de los suelos orgánicos drenados, por zona climática c y estado de nutrientes n,  $\text{kg CH}_4 \text{ ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$

$EF_{CH_4-ditch\ c,p}$  = Los factores de emisión para las emisiones de  $CH_4$  procedentes de las zanjas de drenaje, por zona climática y tipo de suelo  $c,p$ ,  $kg\ CH_4\ ha^{-1}\ año^{-1}$

$Frac_{ditch}$  = Fracción de la superficie total de suelo orgánico drenado que está ocupado por zanjas (donde se consideran 'zanjas' ser cualquier área del canal hecho por el hombre cortado en la turbera). El área de zanja se puede calcular con el ancho de las zanjas multiplicado por su longitud total. Cuando las zanjas se cortan verticalmente, el ancho zanja se puede calcular como la distancia media de banco a banco. Cuando los bancos de zanjas son abuhardillados, ancho foso debe calcularse como la anchura media de aguas abiertas más cualquier vegetación que franja saturada.

### 3.3.2 Balances de materia

Los balances de masa involucran la cuantificación de un flujo de un material que entra y sale de un proceso donde las diferencias entre las entradas y salidas son asumidas como descargas al ambiente (Parra *et al.*, 2009). Los balances de masa pueden ser usados solamente cuando los flujos de entrada y salida pueden ser claramente identificados, por lo que no deben ser utilizados en procesos en los que el material reacciona para elaborar los productos, o en los que sufre cualquier otro cambio químico significativo, a menos que dichos procesos estén bien caracterizados (Parra *et al.*, 2009).

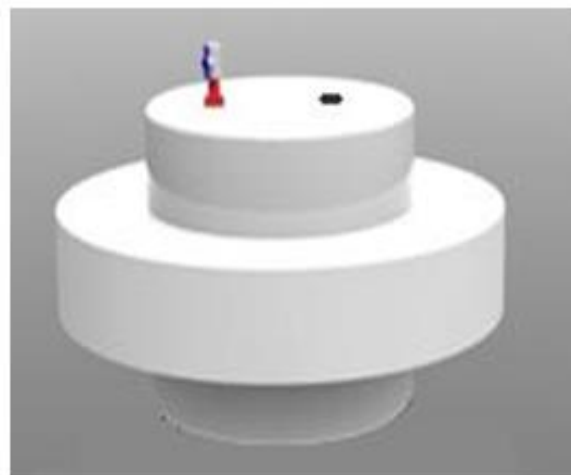
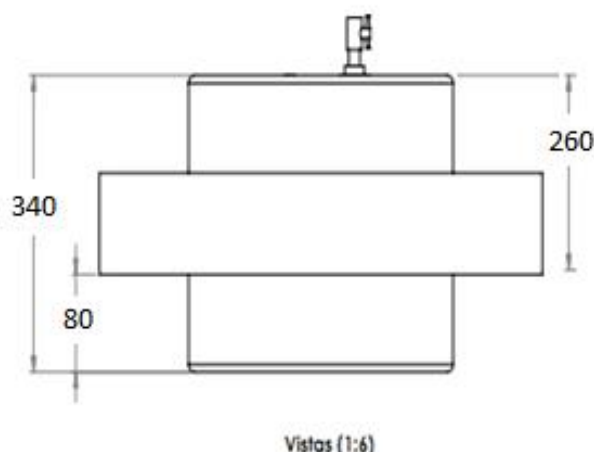
En general, el uso del balance de materiales o de masa para determinar las emisiones totales de un proceso es sencillo y poco costoso; sin embargo, pequeños errores en los datos en los parámetros de cálculo (presión, temperatura, concentración del flujo, caudal, eficiencias en los controles, etc.) pueden resultar en grandes errores en las emisiones estimadas (Parra *et al.*, 2009).

La aplicación de este método en la generación de emisiones contempla las entradas, salidas, generación y transformación de contaminantes y materia orgánica en los sistemas ya sean naturales o de tratamiento de aguas residuales para estimar la producción de GEI por medio de relaciones estequiometrias (Lasso, 2010).

### 3.3.3 Mediciones en sitio

La metodología de las cámaras estáticas es un método simple y de bajo costo para estimar los cambios de concentración de gases provenientes del suelo y de un espejo de agua en tiempo y volumen definido. Este no permite intercambio de gases entre el interior y exterior de la cámara, ni contempla los fenómenos de difusión (Parra *et al.*, 2009). Es un sistema apto para estudiar procesos de emisión y diseños factoriales comparando diferentes sustancias emisoras. Resulta apto para estudiar las emisiones procedentes de fuentes puntuales, o en caso de emisiones procedentes de una superficie (Parra *et al.*, 2009).

Las cámaras estáticas funcionan manteniendo una porción de aire confinado entre la superficie que emite los gases de interés y la cámara (Lasso, 2010; Silva *et al.*, 2015). De igual manera, para garantizar la homogenización del aire en el interior de la cámara en algunos casos se emplean dispositivos como ventiladores tal como se muestra en la Figura 2.



**Figura 2.** Esquema del sistema de cámara estática flotante (dimensiones en mm). Adaptado de Gallardo y Nuñez, (2014)

Dentro de las desventajas que se presentan con este método se encuentra que el aislamiento de un espacio altera las condiciones climáticas habituales: temperatura, humedad y velocidad del viento. Las condiciones ambientales son en muchos casos factores determinantes de las emisiones. Además, mediante este sistema no se pueden estudiar las emisiones como un proceso dinámico, sino únicamente estático. Finalmente, el sistema tiene una gran limitación espacial porque suele estudiar un área pequeña. Esto se puede solucionar con el estudio de un área mayor o con más repeticiones (Parra *et al.*, 2010; Silva *et al.*, 2015).

La estimación de los flux mediante la cámara estática se hace utilizando una regresión lineal o no lineal. Donde el flux del gas depende del cambio de la concentración a través del tiempo. Los flux de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O se calculan por medio de la Ecuación 1:

$$F = \frac{dC}{dt_{t=0}} \times \frac{V_c}{A} \times \frac{1440 \text{ min}}{d}$$

**Ecuación 1**

Dónde:

F= Flux de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O (g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>)

dC/dt<sub>t=0</sub>= Pendiente de la curva de concentración de gas en el tiempo cero(g m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>)

V<sub>c</sub>= Volumen de la cámara (m<sup>3</sup>)

A<sub>c</sub>= Área transversal de la cámara (m<sup>2</sup>)

### 3.4 GWP (Global Warming Potencial)

El potencial de calentamiento global, GWP, de un gas está definido como el forzamiento radiativo acumulado, desde el momento presente hasta un determinado instante del futuro, por la unidad de masa del gas, emitida en el presente, expresada en función de un gas de referencia, en este caso los GEI (IPCC, 1990).

Existen dos aspectos fundamentales en los GEI para evaluar su contribución en el calentamiento global. Por un lado se encuentra el tiempo de residencia del gas en la atmósfera y por otro lado sus bandas de absorción de la radiación infrarroja. Para iguales volúmenes de gas emitidos a la atmósfera, los diferentes gases contribuirán de forma muy diferente al incremento del efecto invernadero (Forster *et al.*, 2007). Para tener en cuenta estas dos características se ha propuesto el parámetro denominado Potencial de Calentamiento Global (GWP por sus siglas en Inglés) que pretende cuantificar la forma con que cada gas contribuye al calentamiento global y este varía en función del lapso de tiempo que se considere. En la Tabla 1 se muestra el tiempo de vida y GWP de los principales GEI.

**Tabla 1.** Tiempo de vida y GWP de GEI

| Compuesto        | Tiempo de vida<br>(años) | GWP               |       |       |
|------------------|--------------------------|-------------------|-------|-------|
|                  |                          | Horizonte en años |       |       |
|                  |                          | 20                | 100   | 500   |
| CO <sub>2</sub>  | 50-200                   | 1                 | 1     | 1     |
| CH <sub>4</sub>  | 12                       | 62                | 23    | 7     |
| N <sub>2</sub> O | 114                      | 275               | 296   | 156   |
| SF <sub>6</sub>  | 3200                     | 15100             | 22200 | 32400 |

Fuente: Forster *et al.*, (2007) citado en Lasso (2010).

Un aspecto que permite evidenciar la determinación del GWP, radica en que pequeñas emisiones de determinados compuestos como el óxido nitroso o el metano pueden provocar el mismo calentamiento que grandes emisiones de dióxido de carbono (IPCC, 1990).

El cálculo de los GWP requiere de conocimientos precisos sobre el ciclo de vida y de permanencia atmosférica de cada gas, las emisiones naturales y las antropogénicas, las retroacciones en los ciclos de vida y el forzamiento radiativos debido a la porción del gas que continúa presente en la atmósfera. La utilización de los GWP implica la aceptación de las incertidumbres de los factores que determinan su valor y la hipótesis adicional del horizonte temporal elegido (IPCC, 1990; IPCC 2001).

El GWP se ha definido como la relación de la integral del esfuerzo radiativo en el tiempo a partir de la liberación instantánea de 1 kg de una sustancia traza en relación con la de 1 kg de un gas de referencia, tal como se muestra en la Ecuación 2 (IPCC, 1990; IPCC, 2001):

$$GWP(x) = \frac{\int_0^{TH} a_x * [X(t)]dt}{\int_0^{TH} a_r * [r(t)]dt} \quad \text{Ecuación 2}$$

Dónde:

TH: Horizonte de tiempo sobre el cual se realizará el cálculo

ax: Eficiencia radiativa debida a un incremento en la abundancia atmosférica de la sustancia en cuestión

[X(t)]: Decaimiento de la sustancia en función del tiempo y la abundancia cuando ocurre una liberación instantánea y las cantidades correspondientes para el gas de referencia se encuentran en el denominador.

El GWP de cualquier sustancia, por tanto, expresa la integral del esfuerzo radiativo (de una masa pequeña dado) de la sustancia respecto a la integral del esfuerzo radiativo (de la misma masa) del gas de referencia a lo largo de algún horizonte de tiempo (IPCC, 1990).

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 Objetivo General

Estimar las emisiones de gases de efecto invernadero (metano, dióxido de carbono y óxido nitroso) en el humedal natural El Madrigal.

### 4.2 Objetivos Específicos

Evaluar la variación espacial de las emisiones de GEI  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$  generados en el humedal El Madrigal.

Establecer la influencia de los parámetros de calidad de agua y sedimento en la generación y consumo de los gases de efecto invernadero (metano, dióxido de carbono y óxido nitroso).

Determinar la contribución del humedal El Madrigal utilizando el índice GWP (Global Warming Potencial).

## 5 HIPÓTESIS

“Los humedales naturales eutrofizados pueden ser una fuente o sumidero considerable de gases de efecto invernadero (GEI) como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ .”

“El humedal Madrigal presenta una variación espacial en sus emisiones de GEI debido a las diferentes condiciones de la calidad del agua y factores edáficos en diferentes puntos.”

“La generación de gases de efecto invernadero (GEI) en los ecosistemas acuáticos, como los humedales, puede estar condicionado por diferentes parámetros de calidad de agua como el pH, el oxígeno disuelto, el potencial de óxido-reducción y la concentración de nutrientes.”

## 6 METODOLOGÍA

### 6.1 Área de estudio

El trabajo de campo se desarrolló en el Humedal El Madrigal (954047 N, 1091120 E y 954467 N, 1091640 E), el cual se encuentra localizado entre las veredas Madrigal y Cascajal, de los municipios de Riofrío y Trujillo (Valle del Cauca) respectivamente. Este humedal pertenece a la Unidad de Manejo de Cuenca Riofrío - Piedras - Pescador. Tiene un área de 10,53 hectáreas y se encuentra a una altura de 930 m.s.n.m (Ver Figura 3).



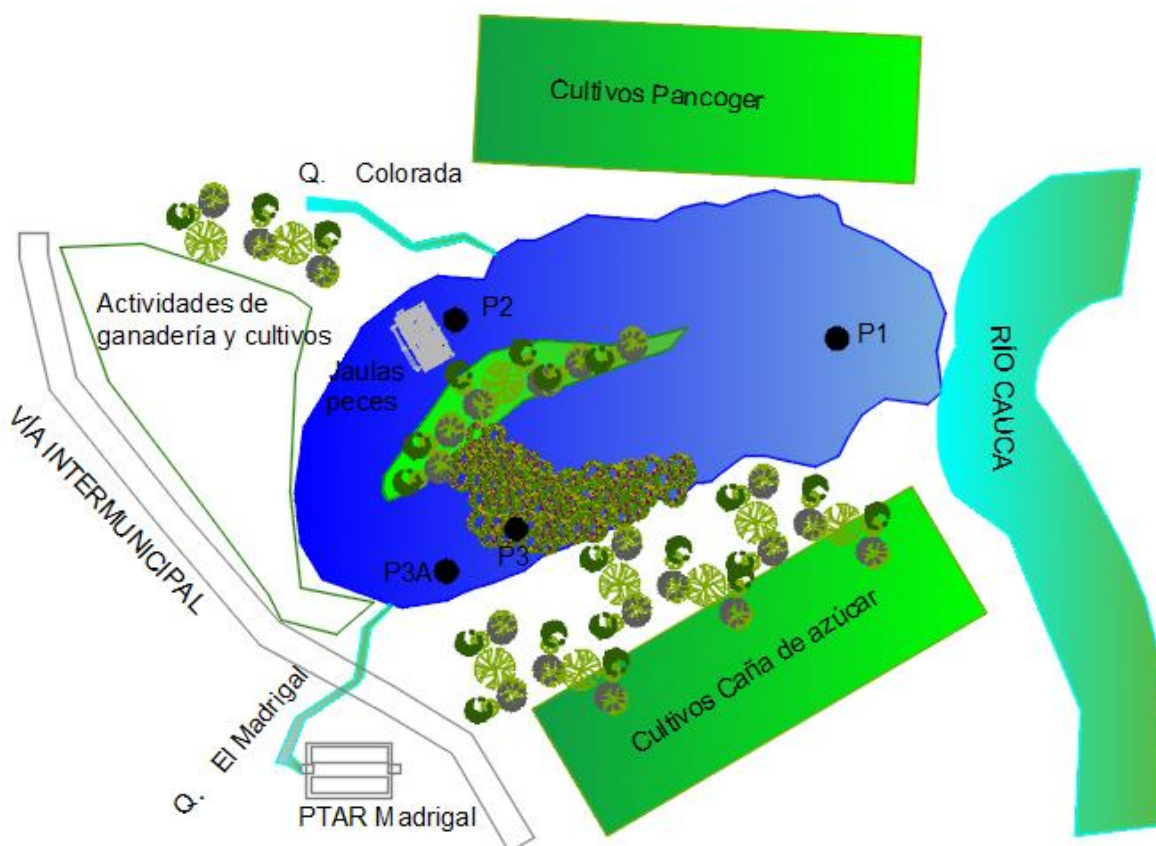
**Figura 3.** Localización del sitio de muestreo

Este humedal recibe descargas hídricas permanentes de las quebrada Madrigal y Colorada, y en épocas de lluvia recibe agua por el canal natural de conexión con el río Cauca y por el zanjón llamado "de la Mona" (antes conocido como quebrada "La Gallina"). Lo anterior provee diferentes condiciones en las zonas del humedal que pueden generar variación espacial en las emisiones de GEI. Para ello se establecieron 4 puntos de muestreo con las siguientes características:

- P1, Punto sin presencia de vegetación en la zona aledaña con espejo de agua libre, siendo el punto más cercano al río Cauca
- P2, Punto influenciado por la presencia de peces debido a la existencia de actividades de piscicultura llevadas a cabo por la comunidad de El Madrigal

- P3, Punto influenciado por presencia de vegetación (*Eichornia Crassipes* y *Salvinia*) y vertimientos de aguas residuales domésticas por su cercanía a la descarga de agua residual doméstica de la PTAR de la vereda Madrigal
- P3A, Punto influenciado por los vertimientos de aguas residuales domésticas de la PTAR del Madrigal.

En la Figura 4 se muestran las ubicaciones de los puntos de muestreo en el humedal El Madrigal.



**Figura 4.** Localización puntos de muestreo en el humedal El Madrigal

## 6.2 Campañas de muestreo

La recolección de muestras se llevó a cabo en cada uno de los cuatro puntos definidos en el humedal durante 22 campañas de muestreo realizadas entre Febrero de 2014 y Febrero de 2015 con una frecuencia de 15 días. Los muestreos se realizaban durante el fotoperiodo entre las 8 am y las 2 pm, donde se tomaban muestras de agua (superficie y fondo) y sedimentos.

### 6.2.1 Muestreo de agua y sedimentos

Las muestras de agua se tomaron en la superficie y fondo en recipientes de plástico de 500 mL. Las muestras de la superficie se tomaban a 30 cm de la lámina de agua intentando minimizar la agitación y perturbación en la zona, y las muestras del fondo del humedal se recolectaron mediante el uso de

la botella Kemmerer que se sumergía y permitía la extracción del agua del fondo para posteriormente ser envasada en el recipiente. Ambas muestras se refrigeraban instantáneamente para su posterior análisis en laboratorio.

Por su parte, el muestreo de sedimentos se llevaba a cabo mediante un dispositivo que se sumergía hasta el fondo del humedal y al cerrar una válvula facilitaba la toma del sedimento para su posterior envasado en la superficie y refrigeración hasta el análisis en laboratorio.

### 6.2.2 Muestreo de GEI

Para las muestras de GEI en el humedal se empleó la técnica de cámaras estáticas donde se tomaron cuatro muestras en cada uno de los puntos de muestreo en la interfase agua-aire de acuerdo con la metodología planteada por Lasso (2010) y Silva et al. (2015). Las cámaras utilizadas son fabricadas en material polietileno de color blanco de forma cilíndrica con un diámetro de 43 cm y 26 cm de altura efectiva. Las cámaras estaban provistas de un puerto de muestreo que tiene un septum de caucho desde el cual se tomó la muestra de gas. De igual forma, la cámara se equipó con una válvula de paso que permite regular la presión interna de la cámara, un termohigrómetro para medir la temperatura interna y un anillo cilíndrico de icopor que permitió que esta flotara sobre la superficie del agua.

Las muestras de gases para determinar las concentraciones de los GEI se tomaron durante intervalos regulares de tiempo de 10 minutos (0, 10, 20 y 30 minutos). La muestra se extrajo por medio de una jeringa de 20 mL, la cual se insertaba en el punto de toma de la cámara (septum de caucho). Para la toma de la muestra, se homogenizaba el contenido de la cámara por medio de 4 bombeos de aire con la jeringa insertada en el septum de caucho, luego de lo cual se extrajo la muestra y se inyectaba en un vial previamente sellado y al vacío de 10 mL.

Posteriormente, la muestra contenida en el vial se procesaba en el laboratorio donde se determinó la concentración de los GEI mediante las técnicas de cromatografía de gases y espectrofotometría tal como se muestra en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Métodos de análisis de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O

| Gas             | Método de análisis                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| CO <sub>2</sub> | Analizador (Loligo Systems, Dinamarca), equipo infrarrojo Qubit S151, fase móvil de 75 ml de aire.min <sup>-1</sup> a temperatura ambiente.                                                                                                                                                                                                                                |
| CH <sub>4</sub> | Cromatografía de Gases - equipo Shimadzu Co (Japón) GC14A con detector de ionización de llama (FID), columna en Porapak "NH, 80-100 mallas, de 2 m de longitud y 2 mm de diámetro interno, la temperatura del inyector, columna y detector fueron 80, 70 y 320 °C, respectivamente. La velocidad de flujo del gas portador (N <sub>2</sub> ) fue 22 ml.min <sup>-1</sup> . |

**N<sub>2</sub>O** Cromatografía de gases (Shimadzu Co, Japon) equipado con un detector de captura de electrones (ECD) y una columna Porapak Q (80 – 100 mesh) de 2 metros de longitud y 2 mm de diámetro interno, la temperatura del inyector, columna y detector fueron 80, 70 y 320 °C, respectivamente. La velocidad de flujo del gas portador (N<sub>2</sub>) será de 22 ml.min<sup>-1</sup>.

---

### 6.2.3 Muestreo de gases disueltos (GD)

Para el procedimiento de toma de la muestra de gas disuelto se emplearon recipientes de vidrio de 100 mL, que se sumergían a una profundidad de 30 cm desde la superficie del agua con el fin de garantizar una menor perturbación superficial, además de eliminar todas las burbujas presentes. El recipiente se tapaba bajo la superficie del agua con un tapón de caucho y era sellado con agrafes. El tratamiento de la muestra en laboratorio comprendía un desplazamiento con un gas inerte (nitrógeno molecular – N<sub>2</sub>) hasta que se desplazaba un volumen de 60 mL, que posteriormente se agitaba vigorosamente durante cinco (5) minutos y se dejaba en reposo durante 10 minutos, con el fin de que se estableciera un equilibrio entre los gases contenidos en la fase líquida y gaseosa. Posterior a los 10 minutos se tomaba la muestra de gas del headspace con una jeringa de 20 mL equipada con una válvula de 3 vías que después se inyectaba en un vial sellado al vacío de 10 mL para ser analizado por las técnicas reportadas en la Tabla 2. El cálculo de la concentración de gas disuelto se realizó con base en lo planteado por Hudson (2004) y descrito en la sección 8.5 Determinación de la concentración de los gases disueltos.

### 6.3 Determinación de parámetros fisicoquímicos y ambientales

La toma de muestras de agua y sedimentos en el humedal El Madrigal se llevó a cabo en los 4 puntos definidos anteriormente. Donde se recolectaron muestras de agua en la superficie y fondo. A las muestras de agua tomadas en la superficie durante los 22 muestreos se les midieron algunos parámetros in situ (temperatura, pH, oxígeno disuelto, potencial redox (ORP)), los cuales se medían a través de toda la columna de agua a intervalos de 50 cm de profundidad desde la superficie hasta llegar al fondo de la zona. Adicionalmente se determinaron parámetros fisicoquímicos para las muestras de la superficie en el laboratorio, tales como demanda química de oxígeno (DQO), Alcalinidad, nitrógeno amoniacal (NH<sub>3</sub><sup>+</sup> N), nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N), nitritos (NO<sub>2</sub><sup>-</sup> N), sulfatos (SO<sub>4</sub><sup>-</sup>), fosfatos (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> P), fósforo total (P), Hierro Total y Hierro Ferroso Fe (II). Por su parte, las muestras de agua del fondo se tomaron durante los últimos 16 muestreos y a estas solo se midieron los parámetros in situ y algunos parámetros en laboratorio como NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Hierro Total, Hierro Ferroso Fe (II) y alcalinidad únicamente. Para el caso de las muestras de sedimentos, a estas se les determinaron durante los últimos 10 muestreos los parámetros fisicoquímicos como PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> P, P total, Hierro Total, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> N y SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, aunque en las 22 campañas se les determinó a los sedimentos la DQO. En la Tabla 3 se muestran las técnicas empleadas en la medición de estos parámetros.

**Tabla 3.** Metodologías empleadas para la determinación de los parámetros fisicoquímicos

| PARÁMETRO                                     | MÉTODO                                                                                      | TIPO DE PARÁMETRO |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| pH                                            | pH-metro TS325 (marca Thomas)                                                               | In situ           |
| Alcalinidad                                   | Método Potenciométrico-Titulométrico                                                        | En laboratorio    |
| ORP                                           | Equipo multiparámetro                                                                       | In situ           |
| OD                                            | Equipo multiparámetro                                                                       | In situ           |
| DQO                                           | 5220 D. Método Colorimétrico de Reflujo Cerrado (APHA, 2005)                                | En laboratorio    |
| Fósforo total (P)                             | 4500-P E. Método de ácido ascórbico (APHA, 2005)                                            | En laboratorio    |
| y fosfatos (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> -P) | 4500-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> B. Método Espectrofotométrico con filtración (APHA, 2005) | En laboratorio    |
| Nitratos (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N)    | 4500-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> B. Método Colorimétrico                                   | En laboratorio    |
| Nitritos (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N)    | 4500-NH <sub>3</sub> F. Método de Fenato (APHA, 2005)                                       | En laboratorio    |
| Nitrógeno amoniacal (NH <sub>3</sub> -N)      | Método Turbidimétrico                                                                       | En laboratorio    |
| Sulfatos (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )     | 3500-Fe B. Método de Fenantrolina                                                           | En laboratorio    |
| Hierro Total- Hierro Ferroso Fe (II)          |                                                                                             | En laboratorio    |

#### 6.4 Cálculo del flux de GEI

El flux representa la cantidad de masa transferida por unidad de área desde un volumen de control definido. Los Flux pueden adoptar valores positivos o negativos. Los positivos asociados a emisiones y los negativos a captaciones en el caso de CO<sub>2</sub> (Weiping *et al.*, 2011), o sumideros para el CH<sub>4</sub> (Le Mer y Roger, 2001; Lopes *et al.*, 2011) y NO<sub>2</sub> (Johansson *et al.*, 2004).

Cuando se utiliza la técnica de cámaras estáticas el flux calculado depende de la variación de la concentración en el tiempo, el volumen de la cámara y del área superficial donde ocurre la emisión del gas que se mide (Silva *et al.*, 2015). Los Flux de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O se calculan por medio de la **Ecuación 3**.

$$F = \frac{dC}{dt_{t=0}} \times \frac{V_c}{A} \times \frac{1440 \text{ min}}{d} \quad \text{Ecuación 3}$$

Dónde:

F= Flux de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O (g m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>)

dC/dt<sub>t=0</sub>= Pendiente de la curva de concentración de gas en el tiempo cero (g m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>)

V<sub>c</sub>= Volumen de la cámara (m<sup>3</sup>)

A<sub>c</sub>= Área transversal de la cámara (m<sup>2</sup>)

El flujo es directamente proporcional a la pendiente inicial (dC/dt<sub>t=0</sub>). Ésta pendiente inicial se utiliza como la estimación de flujo porque t<sub>0</sub> se supone que es el único momento en el que el tipo de

cambio real no se ve afectado por la presencia de la cámara (Silva et al., 2015). En la **Ecuación 3**, la pendiente ( $dC/dt_{t=0}$ ) se estima mediante el ajuste de dos modelos de regresión diferentes a las mediciones de concentración por regresión de mínimos cuadrados ordinaria: (1) un modelo lineal y (2) un modelo no lineal (es decir, cuadrática o exponencial) de acuerdo con lo establecido por Silva et al. (2015).

Cada uno de los parámetros de los modelos de regresión utilizados fueron determinados empleando la aplicación curve fitting de MATLAB (MathWorks Inc, 2011a, Version 7.12.0.635). Adicionalmente, para verificar la calidad de los resultados del ajuste de cada modelo se estimaron los coeficientes de regresión ajustados ( $R^2_{adj}$ ).

Los parámetros para cada modelo, su correlación de ajuste, el coeficiente de determinación ( $R^2$ ), y el coeficiente de determinación ajustado  $R^2_{adj}$  se estiman empleando una herramienta de hoja de cálculo. Sin embargo, se selecciona el modelo definitivo de estimar el flujo basado en el valor más alto  $R^2_{adj}$  de cada modelo (es decir, lineal, cuadrática o exponencial).

Para determinar el mejor ajuste de los datos a un determinado modelo se utilizaron tres criterios de decisión. El primero fue que el  $R^2_{adj}$  fuera mayor a 0,85. El segundo que la división entre las derivadas de la concentración respecto al tiempo en los puntos inicial y final fuera positiva, indicando que no se presenta cambio de concavidad. El tercero que se presentará la menor diferencia del dato de concentración inicial del modelo respecto al dato inicial medido para contrarrestar las alteraciones generadas por el método de medición (Forbrich et al., 2010).

Después de la selección del modelo de mejor ajuste fue necesario excluir datos atípicos. Estos datos atípicos son asociados a errores de medición o interferencia de factores no controlados como el viento y las burbujas producto del proceso de ebullición, fotosíntesis o respiración de fauna.

## 6.5 Determinación de la concentración de los gases disueltos (GD)

El método del headspace (espacio superior) es un método directo ampliamente utilizado para calcular la concentración de gas disuelto en un líquido (Kling et al., 1991; Billett et al., 2004; Hope et al., 2004; Billett et al., 2008). Acorde con la ley de Henry, el equilibrio de la fracción molar de un gas disuelto en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas sobre la superficie del líquido. Esto implica que cuando se genera un headspace sobre la muestra de agua, los gases presentes en la matriz de agua tienden a equilibrarse entre el headspace y la fase acuosa. En este método la concentración total de gas (CT) en la muestra de agua original se calculó determinando inicialmente la concentración de gas en el headspace, convirtiendo este a la presión parcial del gas y después usando la presión parcial para calcular la concentración del gas acuoso el cual se encuentra repartido entre la fase gaseosa ( $C_{AH}$ ), y la concentración en la fase acuosa que permaneció en la fase acuosa ( $C_A$ ). La concentración total (CT) en la fase acuosa se determinó mediante la Ecuación 4 (Hudson, 2004).

$$CT = C_{AH} + C_A$$

**Ecuación 4**

Donde,

CT: Concentración total de gas en la muestra de agua original

C<sub>AH</sub>: Concentración de gas acuoso en el headsapce después del equilibrio

C<sub>A</sub>: Concentración de gas acuoso en el agua antes del equilibrio

Para la determinación de la concentración de gas en la fase acuosa (C<sub>A</sub>) se empleó la Ecuación 5

$$C_A = 55,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * \frac{p_g}{H} * MW \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) * \frac{10^3 \text{mg}}{\text{g}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde,

p<sub>g</sub>: Presión parcial del gas

H: constante de la ley de Henry

MW: peso molecular del gas a determinar

Posteriormente se determinó la concentración del gas presente en la fase gaseosa mediante la Ecuación 6

$$C_{AH} = [(V_h/V_b - V_h)] * C_g * (MW/22.4 \text{ L/mol}) * \left( \frac{273K}{(T + 273K)} \right) * 10^3 \text{mg/g} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde,

V<sub>h</sub>: Volumen del headspace (mL)

V<sub>b</sub>: Volumen del recipiente (mL)

C<sub>g</sub>: concentración volumétrica del gas

MW: peso molecular del gas a determinar

T: Temperatura de la muestra (°C)

Finalmente empleando la Ecuación 4 se determina la concentración del gas disuelto en mg/L en la fase acuosa (Hudson, 2004).

## 6.6 Estimación de los GWP

La determinación de los GWP para cada uno de los GEI que se midieron se llevó a cabo mediante la metodología del IPCC (1990). Donde se pretende cuantificar la forma con que cada gas contribuye al calentamiento global y este varía en función del lapso de tiempo que se considere. En la Tabla 1 se muestra el tiempo de vida y GWP de los principales GEI y de acuerdo con los valores reportados para cada gas, una vez determinados los flux de cada uno de los GEI por medio de las relaciones consignadas en dicha tabla y seleccionando un horizonte en años, se procede a determinar el GWP de cada uno de los gases.

## 6.7 Análisis estadístico de los datos

Inicialmente, se aplicó estadística descriptiva y pruebas de normalidad a todos los datos obtenidos de flux y parámetros de calidad de agua. Las pruebas de normalidad se utilizaron para determinar si los datos requieren someterse a pruebas paramétricas o no paramétricas. Si los datos se distribuyen de manera normal (aplicando el método de Shapiro Wilk) se aplicaban pruebas paramétricas, de lo contrario no paramétricas.

Para establecer si existen diferencias entre los valores de flux de cada GEI de los cuatro puntos se empleó como prueba no paramétrica la de Mann-Whitney, la cual permite comparar parejas de puntos. Las pruebas de normalidad y de comparación se realizaron utilizando programa SPSS 20.

Finalmente, se estableció la correlación de los parámetros fisicoquímicos del agua con los flux de GEI para lo cual se determinaron los coeficientes de correlación de Spearman, debido a la distribución no normal de los datos obtenida por el método de Shapiro Wilk, y a la presencia de valores extremos que pueden afectar de manera considerable otros métodos de correlación como el de Pearson. Estos coeficientes se consideraron altos, cuando se supere un valor del 48%, lo cual se asume debido a los diferentes factores que intervienen en las condiciones ambientales del objeto de estudio y pueden influenciar una considerable variación de los datos al tratarse de un sistema abierto con diferentes variables. Este valor que se estableció al comparar los coeficientes entre sí y determinar qué valores podían ser mayores respecto a los otros. Lo anterior se llevó a cabo utilizando el software SPSS 20. La Tabla 4 muestra las pruebas empleadas y su hipótesis nula. En todas las pruebas se aceptó la hipótesis nula si el valor de significancia era mayor a 0,05.

**Tabla 4.** Pruebas estadísticas a emplear

| <b>Prueba</b>       | <b>Hipótesis nula (Ho)</b>                                                  |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| <b>Shapiro Wilk</b> | Los errores de los datos se distribuyen de manera normal                    |
| <b>Manm-Wihtney</b> | Las medianas de un determinado GEI son iguales en los dos puntos comparados |
| <b>Spearman</b>     | Los datos comparados no tienen correlación significativa                    |

## 7 RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 7.1 Calidad de agua (superficie y fondo) y sedimentos en el humedal El Madrigal

En la Tabla 5 se presentan los resultados de los promedios para los parámetros fisicoquímicos obtenidos durante el periodo de muestreo.

**Tabla 5.** Características fisicoquímicas de calidad del agua (superficie) del Humedal El Madrigal en los puntos de monitoreo

| Parámetro                                                                              | Puntos de Muestreo |                 |                 |                |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------|
|                                                                                        | P1                 | P2              | P3              | P3A            |
| Temperatura (°C)                                                                       | 27,1 ± 1,0         | 29,75 ± 1,3     | 28,78 ± 1,6     | 27,73 ± 1,2    |
| OD (mg.L <sup>-1</sup> )                                                               | 1,03 ± 1,76        | 2,05 ± 1,19     | 1,17 ± 1,95     | 0,83 ± 0,78    |
| ORP (mv)                                                                               | 80,36 ± 116,22     | 82,1 ± 114,3    | 9,63 ± 111,4    | 16,45 ± 87,8   |
| pH (unidades)                                                                          | 6,98 ± 0,6         | 7,3 ± 0,4       | 7,0 ± 0,3       | 7,0 ± 0,2      |
| Profundidad (m)                                                                        | 1,22 ± 0,4         | 3,37 ± 0,5      | 1,45 ± 0,8      | 1,41 ± 0,6     |
| Alcalinidad (mg de CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )                                | 104,5 ± 49,8       | 105,3 ± 51      | 118,5 ± 48,6    | 121 ± 51       |
| DQO (mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> )                                              | 21,8 ± 13          | 25,95 ± 17,4    | 24,58 ± 11,9    | 22,6 ± 11,7    |
| P (mg P.L <sup>-1</sup> )                                                              | 0,049 ± 0,125      | 0,0545 ± 0,15   | 0,0715 ± 0,176  | 0,0707 ± 0,189 |
| P_PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (mg P_PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> .L <sup>-1</sup> ) | 0,0129 ± 0,009     | 0,0110 ± 0,0029 | 0,0115 ± 0,0049 | 0,0145 ± 0,011 |
| N_NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg N_NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .L <sup>-1</sup> )   | 0,008 ± 0,006      | 0,009 ± 0,007   | 0,0098 ± 0,011  | 0,011 ± 0,011  |
| N_NH <sub>3</sub> (mg N_NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )                             | 0,275 ± 0,139      | 0,38 ± 0,28     | 0,57 ± 0,42     | 0,51 ± 0,35    |
| N_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg N_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .L <sup>-1</sup> )   | 1,382 ± 1,80       | 1,565 ± 1,946   | 1,68 ± 2,14     | 1,696 ± 2,129  |
| Hierro Total (mg Fe.L <sup>-1</sup> )                                                  | 1,665 ± 1,01       | 1,447 ± 0,879   | 2,638 ± 1,659   | 2,877 ± 1,829  |
| Hierro Ferroso (mg Fe <sup>+2</sup> .L <sup>-1</sup> )                                 | 0,347 ± 0,391      | 0,248 ± 0,429   | 0,679 ± 0,877   | 0,64 ± 0,886   |
| Hierro Ferrico (mg Fe <sup>+3</sup> .L <sup>-1</sup> )                                 | 1,304 ± 0,987      | 1,249 ± 0,882   | 2,047 ± 1,78    | 2,366 ± 1,95   |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (mg SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> .L <sup>-1</sup> )     | 3,01 ± 1,37        | 3,1 ± 2,39      | 3,64 ± 3,75     | 3,76 ± 3,67    |

Media ± Desviación estándar, Número de datos (n)= 22 datos

De acuerdo con lo reportado en la Tabla 5, la temperatura media para los cuatro puntos de muestreo osciló entre 27,1°C y 29,75°C, similares a las temperaturas reportadas para humedales naturales en zona del trópico (Gallardo y Nuñez, 2014).

Con respecto al oxígeno disuelto (OD) los valores reportados para los cuatro puntos oscilaron entre 0,83 y 2,05 mg.L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, valores que están por debajo de 4,0 mg.L<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>, lo cual indica que en el humedal durante el periodo de muestreo se presentaron condiciones de hipoxia (Bellido *et al.*, 2012). Esta condición se encontró principalmente en los puntos con influencia de descargas de agua residual (P3 y P3A) asociado con el consumo de oxígeno por parte de los microorganismos necesario para la descomposición de la materia orgánica.

Estos valores bajos de OD propician la generación de condiciones anaerobias, dificultan el desarrollo de la biota acuática aerobia; al igual que conllevan a una acumulación de compuestos reducidos como hierro ferroso, adicionalmente facilitan la liberación de amonio y ortofosfatos desde los sedimentos hacia la columna de agua favoreciendo procesos de eutrofización (Ahlgren *et al.*, 1994;

Bellido *et al.*, 2012; Boström *et al.*, 1988). Por el contrario, el mayor valor de OD se obtuvo en el punto con influencia de peces (P2), debido a que en este lugar se realizaba aireación mecánica.

Los valores medios de ORP (Potencial de óxido-reducción) para los cuatro puntos de muestreo variaron entre 82,1 y 9,63 mv. Estos valores fueron menores a 200 mv, donde se evidencia que en el humedal existen condiciones moderadamente reductoras (Reddy y DeLaune, 2008). En los puntos P3 y P3A se presentaron los valores de ORP más cercanos a 0 mv indicando condiciones reductoras asociadas a ambientes anaerobios propiciado por la cercanía de la descarga de agua residual y abundante material vegetal en descomposición.

En cuanto al pH, no se presentaron diferencias significativas entre los puntos de muestreo, los valores estuvieron cercanos a la neutralidad con pH entre 6,98 y 7,3 unidades. Adicionalmente, los valores de alcalinidad obtenidos se encontraron entre 104,5 y 121 mg de  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ ; donde valores entre 75 y 150 se consideran como una alcalinidad media e indican que el humedal presenta una capacidad considerable de amortiguar la acidez generada por los iones  $\text{H}^+$  producidos en la disociación del ácido carbónico el cual es la forma en que se presenta el  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua (Gallardo y Nuñez, 2014). Los valores más altos reportados se obtuvieron para los puntos P3 y P3A donde la presencia de vegetación puede influenciar el consumo de  $\text{CO}_2$ .

La Demanda química de oxígeno (DQO), permite establecer un estimado del contenido de materia orgánica e inorgánica de una muestra, cuerpos de agua con altos contenidos de materia orgánica revelan presencia de contaminación. Para los cuatro puntos de muestreo en el humedal se obtuvieron valores de DQO entre 21,8 y 25,95 mg  $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ , que evidencian la presencia de contaminación moderada en el humedal, ya que se encuentran por encima de 20 mg  $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ , superior a lo establecido para el normal funcionamiento de este tipo de ecosistemas (UNESCO, 1996). En el punto P2, donde se realizan las actividades de piscicultura, se presentó el máximo valor medio (25,95 mg  $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ) y el mayor valor reportado durante el período de muestreo (80 mg  $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ), lo cual puede estar asociado a la producción de detritus de los peces y la alimentación realizada a estos, contribuyendo al aumento de la materia orgánica aportada en este punto. Sin embargo, los puntos P3 y P3A también exhiben valores altos de DQO 48 y 50 mg  $\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  respectivamente, debido a la influencia de los vertimientos de aguas residuales de tipo doméstico que se realizan en la zona.

Las concentraciones de macronutrientes como fósforo total (P) permiten establecer el estado trófico de un cuerpo acuático (Nicholls *et al.*, 2007; Smith & Smith, 2007a; Sereciak *et al.*, 2014). Los valores obtenidos para fósforo total entre 0,030 y 0,100 mg  $\text{P} \cdot \text{L}^{-1}$  indican la presencia de un estado eutrófico (Heyman *et al.*, 1984; Moreno, 2010). Para el humedal El Madrigal, durante el período de muestreo se presentaron valores entre 0,059 y 0,072 mg  $\text{P} \cdot \text{L}^{-1}$  evidenciando el predominio de estado eutrófico en la zona de estudio.

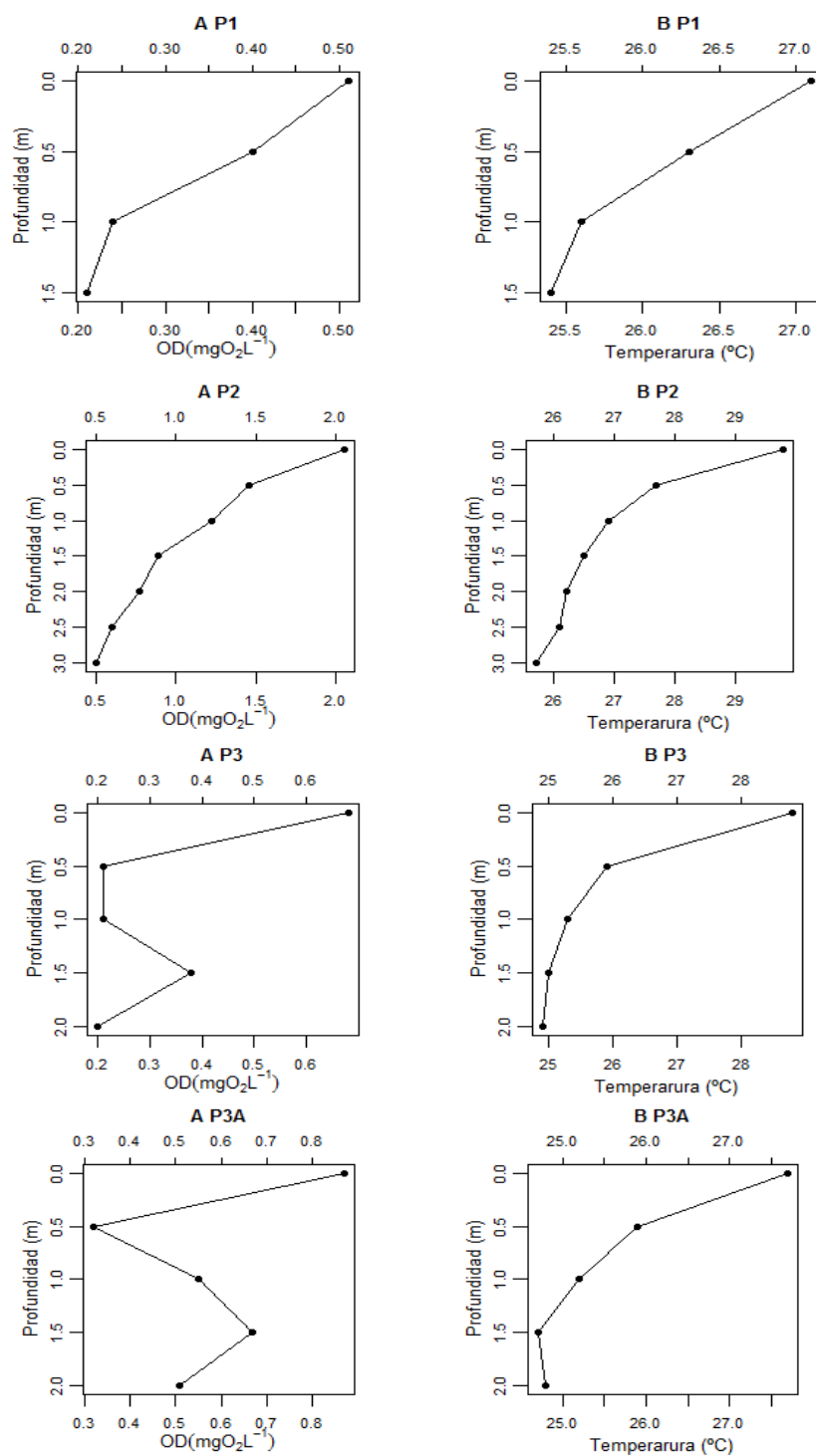
Las concentraciones de nitritos y nitratos fueron similares en todos los puntos a pesar de las distintas características y condiciones particulares de cada punto. Con respecto al nitrógeno amoniacal las máximas concentraciones se encontraron en los puntos P3 y P3A, donde la descarga de agua residual puede favorecer la disponibilidad de nitrógeno amoniacal en la columna de agua. Los valores obtenidos para los puntos P3 y P3A están por encima de 0,5 mg  $\text{N-NH}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ , que limita el desarrollo normal de la biota acuática aerobia y es tóxico para algunas especies aerobias más sensibles.

En la dinámica de los cuerpos de agua se reconocen cuatro patrones de distribución de oxígeno que presentan una estratificación térmica conocidos como ortogrado, clinogrado, heterogrado y anómalo (Wetzel, 2001). Cada uno presenta una curva o perfil característico que se relaciona con las condiciones ambientales y de calidad de agua (Ver Anexo 1). En cada uno de los puntos de muestreo se obtuvo un comportamiento característico. Para el punto P1 se presentó un comportamiento de tipo clinogrado, evidenciando un contenido relativamente mayor de oxígeno cercano a la superficie (Ver Figura 5), donde se desarrolla la actividad fotosintética asociado a una considerable productividad primaria reportada en este punto. De igual forma, se presenta una reducción significativa del oxígeno cercano al hipolimnion, como resultado de la descomposición aeróbica de la materia orgánica.

De igual forma, en el punto P2 se evidenció un comportamiento que se asemeja al obtenido para el punto P1, con una curva clinogrado, donde predomina un mayor contenido de oxígeno cercano a la superficie y una progresiva disminución de este hacia el hipolimnion.

En el punto P3 se obtuvo un perfil de distribución de oxígeno correspondiente a una curva anómala que se puede presentar como resultado del asentamiento de aguas superficiales frías con concentraciones de oxígeno ligeramente mayores y a su vez se puede producir por la estratificación a profundidades intermedias de afluentes que tienen una concentración de oxígeno diferente (Ver Figura 5), lo cual se puede corroborar con la quebrada que llega a este punto que a su vez recibe la descarga de agua residual doméstica procedente de la PTAR de El Madrigal que facilita el intercambio de agua con características distintas a las del humedal.

De forma similar a lo obtenido para el punto P3 se evidenció el comportamiento en el perfil de distribución de oxígeno para el punto P3A. Donde se presentó una curva anómala que de igual forma, puede asociarse con la estratificación a profundidades intermedias de afluentes que tienen concentraciones de oxígeno diferentes (Ver Figura 5), que se pueden corroborar con la influencia de la quebrada que llega con la descarga de agua residual proveniente de la PTAR, tal como se mencionó para el punto P3.



A: Perfil de oxígeno disuelto (OD), B: Perfil de temperatura

**Figura 5.** Perfil de distribución de oxígeno y temperatura para los puntos de muestreo

## 7.2 Emisiones de GEI en el humedal El Madrigal

### 7.2.1 Flux de Metano (CH<sub>4</sub>)

Durante el período de muestreo los flux de metano en los cuatro puntos oscilaron entre -14,47 y 19,93 g.CH<sub>4</sub>.m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Ver Figura 6). La comparación de estos valores de flux con lo reportado en la literatura (Ver Tabla 6) permite observar que los valores obtenidos en este estudio son mayores a los reportados para sistemas naturales en condiciones tropicales (Smith et al., 2000; Huttunen et al., 2002; Tremblay et al., 2004; Bastviken et al., 2010). Donde se evidencia un aumento considerable de las emisiones cuando este tipo de sistemas acuáticos se encuentran en un estado de contaminación por descargas de agua residual y actividades de piscicultura que tienden a llevar las condiciones del humedal a un estado eutrófico que estimula la producción y consumo de metano.

Al comparar los resultados de flux medidos en la Laguna de Sonso (Gallardo y Nuñez, 2014), se observa una ligera similitud entre los valores obtenidos para el humedal de El Madrigal. Dicha similitud radica en que ambos ecosistemas acuáticos han presentado intervenciones antropogénicas que conlleva a un aumento de las descargas de agua residual y escorrentías agrícolas, incrementando considerablemente la disponibilidad de nutrientes en estos cuerpos de agua alterando significativamente la calidad de agua. A demás de contar con características similares de ubicación geográfica y de encontrarse cercanos a la planicie de inundación del río Cauca (Gallardo y Nuñez, 2014).

Adicionalmente, los valores obtenidos de los flux de metano en el humedal El Madrigal presentan similitudes con los valores encontrados para sistemas de tratamiento de agua residual como una Laguna facultativa (Silva, 2012) y humedales construido de flujo libre (Johansson et al., 2003; Johansson et al., 2004a; Liikanen et al., 2006). Esto evidencia que la intervención antropogénica genera un impacto en este tipo de ecosistemas que conlleva a que las emisiones de metano sean mayores a los flux normales esperados cuando no presentan intervención, lo que demanda de acciones para el manejo adecuado de estos sistemas, teniendo en cuenta que los humedales naturales aportan entre el 30 y 40% de las emisiones mundiales de metano cuando no presentan ningún impacto (Bellido *et al.*, 2012; IPCC, 2007).

**Tabla 6.** Valores de flux de CH<sub>4</sub> reportados en la literatura

| Tipo                       | Ubicación    | Condiciones climáticas | CH <sub>4</sub><br>g.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> | Referencia               |
|----------------------------|--------------|------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|
| <b>Sistemas Naturales*</b> |              |                        |                                                       |                          |
| Humedal                    | Sudd (Sudan) | Verano (23-32 °C)      | 1,09                                                  | (Reddy y DeLaune, 2008)  |
| Laguna boreal              | Finlandia    | Verano                 | 0,003 – 0,073                                         | (Huttunen et al., 2002)  |
| Lago                       | Canadá       | Todas las estaciones   | 0,0001 – 0,033                                        | (Tremblay et al., 2004)  |
| Humedal                    | Brasil       | Tropicales             | 0,05841 – 1,111                                       | (Bastviken et al., 2010) |
| Ciénaga                    | EEUU         | Todas las              | 1,0                                                   | (Reddy y DeLaune, 2008)  |

**Tabla 6.** Valores de flux de CH<sub>4</sub> reportados en la literatura

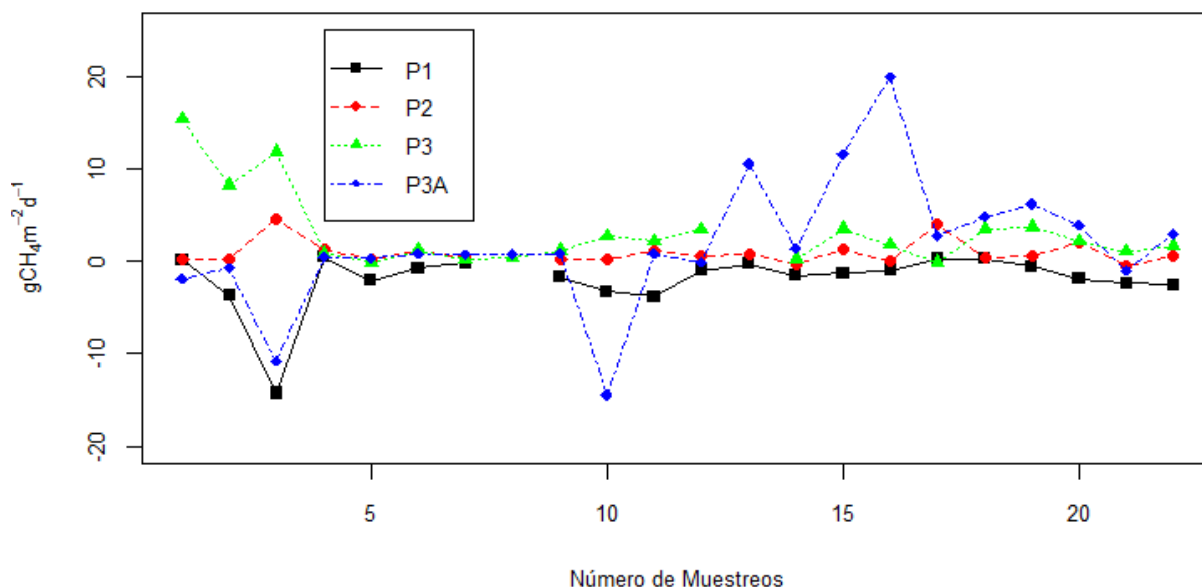
| Tipo                                                                                                   | Ubicación       | Condiciones climáticas | CH <sub>4</sub><br>g.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> | Referencia                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>Sistemas Naturales Intervenidos</b><br><b>Laguna de estabilización</b><br><b>Humedal construido</b> |                 | estaciones             |                                                       |                                                   |
|                                                                                                        | Venezuela       | Tropicales             | 0,114                                                 | (Smith et al., 2000)                              |
|                                                                                                        | Colombia        | Tropicales             | -0,44 – 3,57                                          | (Gallardo y Nuñez, 2014)                          |
|                                                                                                        | Finlandia       | Verano                 | 0,0025                                                | (Bellido et al., 2012)                            |
|                                                                                                        | Colombia        | Tropicales             | 0,290 – 3,850                                         | (Silva, 2012)                                     |
|                                                                                                        | Portugal        | Subtropical            | 16,000 – 32,000                                       | (Toprak, 1995)                                    |
|                                                                                                        | Estonia         | Verano e Invierno      | -0,0002 – 2,090                                       | (Teiter & Mander, 2005)                           |
|                                                                                                        | Noruega         | Verano e Invierno      | -0,0012 – 1,900                                       | (Sovik & Klove, 2007)                             |
|                                                                                                        | Republica Checa | Todas las estaciones   | 0 – 2,232                                             | (Picek et al., 2007)                              |
|                                                                                                        | Suecia          | Primavera y Verano     | -0,375 – 1,739                                        | (Johansson et al., 2003; Johansson et al., 2004a) |
|                                                                                                        | Finlandia       | Verano e Invierno      | 0,0004 – 4,320                                        | (Liikanen et al., 2006)                           |
|                                                                                                        | Suecia          | Antes de verano        | -0,377 – 1,387                                        | (Strom et al., 2007)                              |
|                                                                                                        | Suecia          | Todas las estaciones   | 0,011 – 0,970                                         | (Stadmark & Leonardson, 2005)                     |

AR: Agua residual, HSSF: Humedales horizontales de flujo sub superficiales y FWS: Humedales de flujo Libre

\*Sistema natural con calidad de agua no afectada por intervenciones antropogénicas. (Adaptado de Gallardo y Nuñez, (2014); Marín et al., (2015); Reddy y DeLaune, (2008).

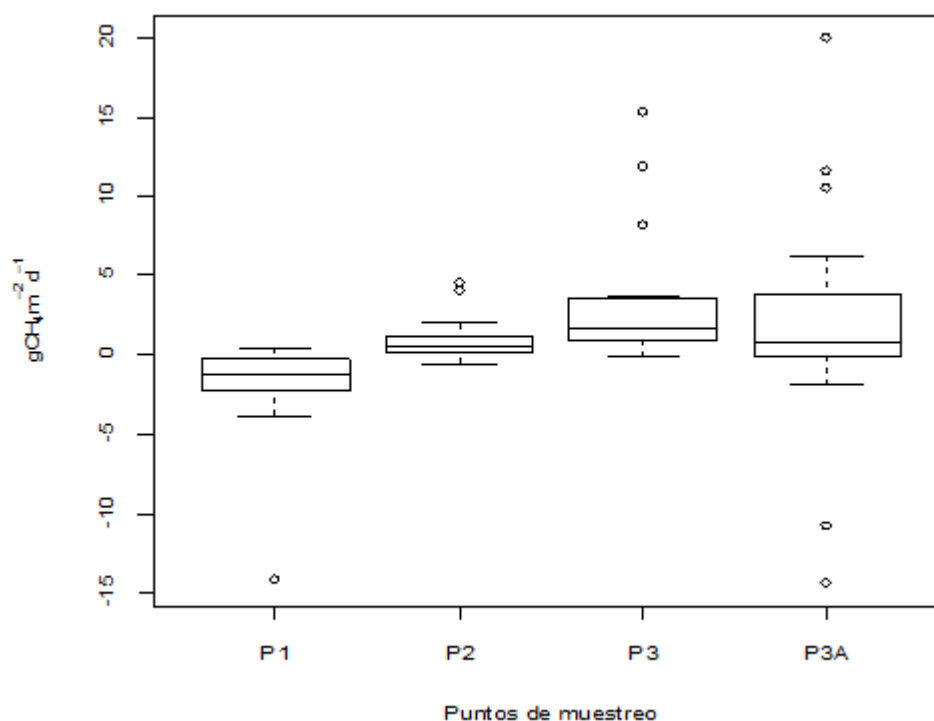
Los datos obtenidos indican que en el Humedal Madrigal hubo variación espacial de los flux de metano (Ver Figura 6). Los valores medios de flux obtenidos en cada punto fueron: P1:  $-1,96 \pm 3,10$  (n=21), P2:  $0,898 \pm 1,27$  (n=21), P3:  $3,08 \pm 3,99$  (n=21), P3A:  $1,80 \pm 6,89$  (n=22) g.CH<sub>4</sub>.m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Indicando que el humedal El Madrigal actuó como fuente emisora y sumidero de metano. De acuerdo con los resultados obtenidos y lo observado en la Figura 6, en el punto P1 se presenta una condición de flux negativo, lo cual indica que este punto actuó como sumidero de metano, mientras que para los otros tres puntos se presentó la condición de fuente debido a los valores positivos de los flux. Esto se evidencia en los puntos que están más cercanos a la influencia de las actividades antropogénicas (piscicultura (P2) y descarga de efluentes de agua residual (P3 y P3A), por su parte la condición de sumidero del punto P1 probablemente se asocie con una mayor productividad primaria registrada en este punto que evidencia la actividad fitoplanctonica que inyecta oxígeno a la

columna de agua (Gallardo y Nuñez, 2014). A continuación en la Figura 6 se muestra la variación temporal de los flux de metano para los 4 puntos de muestreo.



**Figura 6.** Flux de metano durante el período de muestreo

En la Figura 7 se presenta el diagrama de cajas correspondiente a los flux de metano medidos durante el periodo de muestreo. Adicionalmente, en la Tabla 7 se presentan los resultados obtenidos para la comparación de los puntos de muestreo aplicando la prueba estadística de Mann-Whitney. Los valores que presentaron mayor variación durante el periodo de muestreo corresponden a los obtenidos para el punto P3A, que se encuentra adyacente a la zona con vegetación y se encontraba más cercano a la descarga de agua residual, lo cual puede influenciar las variaciones en la calidad de agua en este punto y las características que permiten que actúe durante unos periodos como fuente emisora y en otros predomine la captura de metano. De igual forma, el punto P3A y P3 presentaron los mayores valores encontrados para las emisiones de metano. De los cuatro puntos de muestreo el que evidenció una mayor producción de metano fue el punto P3 donde se mantuvo la condición de fuente emisora, adicionalmente existe una mayor presencia de vegetación sobre el espejo de agua.



**Figura 7.** Diagrama de cajas para los flux de metano por punto de muestreo

El hecho de que en la zona con vegetación se haya encontrado mayores emisiones de metano puede estar soportado en lo reportado por Wilson *et al.*, 1989; Joabsson *et al.*, 1999; Reddy y DeLaune, 2008, quienes mencionan que las plantas también facilitan el transporte del metano hacia la atmósfera, donde se ha reportado que en humedales con una mayor cobertura de plantas sobre el espejo de agua presentan mayores flux de metano comparados con zonas sin cobertura vegetal. De igual forma, las plantas proveen sustrato para la metanogénesis a través de la producción de exudados en la zona de la raíz y de material vegetal que se descompone en los sedimentos cuando estas mueren (Reddy y DeLaune, 2008). Sin embargo, Thiere *et al.* (2011) menciona que una alta cobertura vegetal puede inhibir la producción neta de metano e influenciar la oxidación de este en la zona de la raíz, a través de la inyección de oxígeno por parte de las plantas, lo cual probablemente puede relacionarse con los flux negativos encontrados.

Por otro lado, el punto P2 actuó en menor medida como fuente emisora de metano, a pesar del constante aporte de materia orgánica por parte del detritus de los peces y el suministro de alimento, que evidenciaba en este punto una mayor disponibilidad de materia orgánica susceptible a ser degradada. Sin embargo, este valor bajo de producción de metano en este punto, puede estar asociado a los valores de oxígeno disuelto en la columna de agua, que fueron mayores comparado con los otros puntos, ya que las actividades de piscicultura realizadas demandaban en este punto un suministro constante de aire en la superficie por medio de un chorro de agua, lo cual favorece la proliferación y sostenimiento de microorganismos metanótrofos aerobios en esta zona, que oxidan el metano y disminuyen sustancialmente las emisiones (Bellido *et al.*, 2012).

Con respecto al punto P1, los resultados obtenidos para las emisiones de metano durante la mayor parte de los muestreos mostraron la presencia de valores negativos, por lo cual este punto actuó como sumidero de metano. Como se mencionó anteriormente, este punto presentaba una mayor lejanía de las zonas con impacto por parte de actividades antropogénicas y denotaba una menor intervención.

Entre las emisiones obtenidas, se aplicaron pruebas estadísticas (Prueba de Mann-Whitney). Las emisiones de metano en P3A no mostraron diferencias significativas a las obtenidas en P2 y P3 ( $p < 0,05$ ). Adicionalmente, los puntos P3 y P3A presentaron los mayores valores de flux y se encuentran uno adyacente al otro. Ambos con relación directa y cercana a la descarga de agua residual doméstica por tanto aportan materia orgánica y nutrientes que conlleva a la generación de condiciones reductoras y favorecen la producción de metano (Reddy y DeLaune, 2008).

**Tabla 7.** Comparación entre puntos de muestreo para los flux de metano (Prueba de Mann-Whitney)

| Comparación Puntos | Valor P | Comentario                    |
|--------------------|---------|-------------------------------|
| P1-P2              | <0,001  | Significativamente Diferentes |
| P1-P3              | <0,001  | Significativamente Diferentes |
| P1-P3A             | <0,001  | Significativamente Diferentes |
| P2-P3              | 0,012   | Significativamente Diferentes |
| P2-P3A             | 0,343   | Igual                         |
| P3-P3A             | 0,274   | Igual                         |

Nota: Los valores son significativamente diferentes si  $P < 0,05$

Lo anterior se corrobora con los bajos valores de ORP y OD que se presentaron a lo largo de los muestreos para estos dos puntos. A pesar de la presencia de vegetación del punto P3 se esperaba que se presentara una disminución significativa del flux debido a la oxidación en las raíces de las plantas, asociado al oxígeno que estas introducen. Sin embargo, según los resultados obtenidos también actuaron como un conductor de metano a la atmósfera e intensificaron las emisiones (Wilson *et al.*, 1989; Reddy y DeLaune, 2008), por lo cual se presentó una similitud con los valores de flux para el punto P3A que presentaba espejo de agua libre de vegetación.

Por su parte, el punto P1 presentó diferencias significativas con respecto a todos los demás puntos debido al predominio de la condición de sumidero que se presentó durante la mayor parte de los muestreos. Esto se asocia a las condiciones particulares de este punto con menor impacto directo de actividades antropogénicas, al igual que una alta actividad fotosintética del fitoplancton, que puede proveer oxígeno favoreciendo los procesos de oxidación aerobia de metano, lo cual se corrobora con los altos valores de productividad primaria neta obtenidos en este punto (Bellido *et al.*, 2012; Reddy y DeLaune, 2008).

De igual forma, el punto P2 también presentó diferencias significativas con los demás puntos, exceptuando con el punto P3A. Lo cual se puede ser debido a que este punto contaba con la mayor columna de agua (promedio 3,37 m) que se registraba durante todo los muestreos. Esto favorece la oxidación parcial o completa del metano a  $\text{CO}_2$  en la columna de agua por bacterias metanótrofas (Bellido *et al.*, 2012). Adicionalmente, en este punto se obtuvieron los valores más altos de OD durante los muestreos, relacionado con la constante aireación que se realiza en la superficie para el

mantenimiento de las condiciones para los peces que se crían en esta zona. Estas condiciones con presencia de oxígeno también influencia la oxidación de metano. A pesar del constante aporte de materia orgánica y nutrientes, por las actividades de piscicultura, no se evidenciaron valores considerables en las emisiones registradas en este punto.

### 7.2.1.1 Correlaciones de los flux de metano con los parámetro de calidad de agua (superficie y fondo) y sedimentos

En la Tabla 8 se presentan las correlaciones de Spearman con su respectivo coeficiente y valor de probabilidad para cada uno de los puntos de muestreo del humedal El Madrigal respecto a los parámetros de calidad de agua (superficie y fondo) y de sedimentos que influenciaron la dinámica de producción y consumo de metano.

**Tabla 8.** Correlaciones de Spearman en cada punto para flux de CH<sub>4</sub>

| Parámetro                                                                                | P1            | P2 | P3          | P3A          |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----|-------------|--------------|
| Nitritos (mg N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> .L <sup>-1</sup> )                           | NC            | NC | NC          | (0,016;-54%) |
| N amoniacal (mg N-NH <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )                                     | NC            | NC | NC          | (0,009;55%)  |
| Clorofila Superficial (mg. m <sup>-3</sup> )                                             | (0,001;68,9%) | NC | NC          | NC           |
| Clorofila Disco secchi (mg. m <sup>-3</sup> )                                            | (0,005;61,6%) | NC | NC          | NC           |
| Hierro Ferrico (mg Fe <sup>+3</sup> .L <sup>-1</sup> )                                   | NC            | NC | NC          | (0,00;-73%)  |
| Hierro Ferrico Fondo (mg Fe <sup>+3</sup> .L <sup>-1</sup> )                             | NC            | NC | NC          | (0,035;-64%) |
| SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> Fondo (mg SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> .L <sup>-1</sup> ) | NC            | NC | (0,04;-59%) | NC           |
| Temperatura Fondo (°C)                                                                   | NC            | NC | (0,002;63%) | NC           |

\*El primer número entre paréntesis indica el valor de probabilidad para establecer correlaciones significativas, la cual ocurre si  $p < 0,05$ . El segundo número es el valor del coeficiente de Spearman. \*\*NC: No correlación existente.

El punto P3A presentó el mayor número de correlaciones con los diferentes parámetros de calidad de agua. Las concentraciones de nitritos influenciaron negativamente las emisiones de metano producidas, por lo que un incremento en las concentraciones de nitritos conlleva a una disminución significativa del flux de metano. Esto se puede asociar a la inhibición de la producción de metano debido a la presencia de compuestos intermedios de la denitrificación que son tóxicos para los organismos metanogénicos (Zehnder y Brock, 1980; Kiene, 1991). De igual forma, en los ecosistemas de agua dulce el metano puede ser oxidado de forma anaerobia donde se emplea nitrato como aceptor de electrones y el nitrito se forma como compuesto intermedio (Borrel *et al.*, 2012; Zehnder y Brock, 1980; Kiene, 1991).

El nitrógeno amoniacal presentó una correlación positiva con la producción de metano para el punto P3A. Donde se evidenció la influencia de las descargas de agua residual que incrementan la disponibilidad de nitrógeno amoniacal, que inhibe los microorganismos metanótrofos aerobios principalmente, y por lo tanto el potencial de oxidación del metano es reducido (Le Mer y Roger, 2001). Adicionalmente, el aumento de la concentración del nitrógeno amoniacal disminuye la concentración del oxígeno disuelto en la columna de agua (Le Mer y Roger, 2001), lo que propicia un ambiente anaerobio que favorece la metanogénesis. Esto se corrobora al identificar en este punto los valores medios de OD más bajos reportados durante los muestreos. De igual forma, Mosier *et al.*

(1991), demostró en sus estudios que el nitrógeno amoniacal tiene un efecto inhibitorio en la oxidación del metano pero no influencia su producción.

Con respecto al hierro férrico en la superficie y fondo, se evidenció una correlación negativa fuerte con los flux de metano en el punto P3A, ya que la producción de metano es inhibida cuando las concentraciones de hierro férrico aumentan debido a que se presenta una disponibilidad de aceptores de electrones alternativos y por lo tanto un incremento en la concentración de hierro férrico conlleva a una disminución de las emisiones de metano (Roden y Wetzel, 2003). Adicionalmente, Neubauer et al. (2005) reporta que el hierro férrico es uno de los más importantes aceptores de electrones no metanogénicos y establece que una disminución en los procesos de reducción del hierro se relaciona con un incremento en la producción de metano, evidenciándose una relación inversa entre las emisiones de metano y las concentraciones de hierro férrico. Esto asociado a que se suprime la metanogénesis por la respiración reductora del hierro (Neubauer et al., 2005; Sutton y Megonigal, 2011).

El punto P3, presentó una correlación negativa con la concentración de sulfatos medida en el fondo y las emisiones de metano. Esto se corrobora con lo reportado por Achtnich et al. (1995), Aerts (1997), Reddy y DeLaune (2008), quienes establecen que la reducción del sulfato se encuentra estrechamente relacionada con los flux de metano en los humedales, donde se evidencia una relación inversa, entre la concentración de sulfatos contenidos en los sedimentos y la columna de agua, con las emisiones de metano. Lo cual se asocia con la competencia generada por donadores de electrones entre los organismos metanógenos y los reductores del sulfato; donde la reducción del sulfato resulta en una mayor liberación de energía que la metanogénesis y por lo tanto no se aprecia la formación de metano hasta cuando la mayor parte del sulfato es reducido (Achtnich et al., 1995; Reddy y DeLaune, 2008).

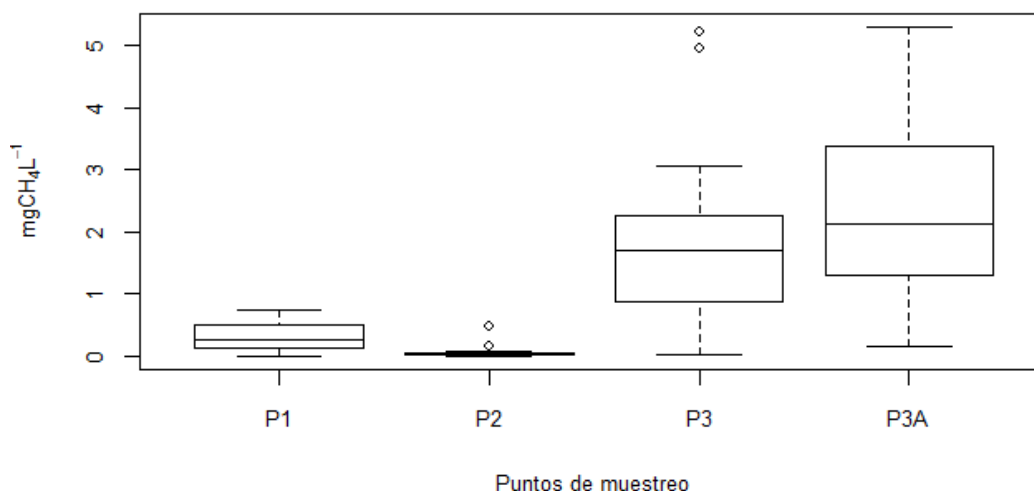
La temperatura medida en el fondo se correlacionó positivamente con las emisiones de metano para el punto P3. De acuerdo con Gudaz et al. (2010), una alta temperatura en el hipolimnion favorece la descomposición y estimula la producción de metano. Esto se corrobora al observar en este punto el mayor valor de emisión para los cuatro puntos de muestreo del humedal.

Para el punto P1, se presentaron correlaciones positivas con las emisiones de metano y la clorofila superficial y medida a disco Secchi. La clorofila es un indicativo de la actividad de los productores primarios, altos valores de clorofila se asocian a mayores productividades (Smith et al., 1999), esto se corrobora con los valores de productividad primaria neta obtenidos para este punto que denotaban una considerable actividad por parte del fitoplancton. Un incremento en la productividad primaria se relaciona con una mayor disponibilidad de materia orgánica que llega al hipolimnion y sedimentos de los humedales estimulando la mineralización del carbono contenido disminuyendo significativamente el oxígeno disuelto y favoreciendo condiciones anaerobias en el fondo lo cual incrementa la tasa de procesos anaerobios por parte de los organismos metanógenos (Sha et al., 2011).

### 7.2.1.2 Metano disuelto ( $\text{CH}_4$ )

Durante el período de muestreo se obtuvieron datos para metano disuelto en los cuatro puntos, donde se presentaron valores entre 0,002 y 5,9  $\text{mg} \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ , de acuerdo con el total de valores de metano disuelto registrados. Las concentraciones de metano disuelto en cada uno de los puntos excedieron el valor de saturación con porcentajes de saturación entre 5330% y 6829%, evidenciando una sobresaturación de metano en el humedal El Madrigal. Estos valores son cercanos a los encontrados en la superficie de lagos someros eutroficados según lo reportado por Wang et al., (2010) quien reporta porcentajes de saturación de metano entre 2000 y 8000% y a su vez son superiores a los reportados para embalses en condiciones tropicales similares a las de este estudio de acuerdo con lo reportado por Castro y Torres (2015), quienes determinaron porcentajes de saturación entre 400 y 1200%. Cabe resaltar que aunque no se presentó una relación directa entre los flux de metano y las concentraciones de metano disuelto en este estudio, la sobresaturación de la concentración de metano disuelto puede incrementar los flux hacia la atmósfera por un aumento en la producción de metano en los sedimentos que puede ser transportado por el mecanismo de ebullición, tal como lo reportan Ding et al., (2005).

Los valores medios de metano disuelto por punto fueron P1:  $0,32 \pm 0,25$  ( $n=22$ ), P2:  $0,58 \pm 0,10$  ( $n=22$ ), P3:  $1,85 \pm 1,36$  ( $n=21$ ) y P3A:  $2,5 \pm 1,59$  ( $n=21$ )  $\text{mg} \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{L}^{-1}$ . En la Figura 8 se presentan los diagramas de caja para las concentraciones de  $\text{CH}_4$  disuelto en cada uno de los puntos de muestreo.



**Figura 8.** Diagramas de caja para el metano disuelto por punto de muestreo

Como se puede observar en la Figura 8, las concentraciones más altas reportadas para los valores de metano disuelto en la columna de agua se presentaron para los puntos P3 y P3A, con el mayor valor medio para el punto P3A. Estos puntos presentan la mayor dispersión en los datos obtenidos relacionada con la variación en la calidad de agua generada por interferencia de actividades antropogénicas, descarga de agua residual, que aporta materia orgánica y nutrientes, estimulando la generación de zonas anaerobias, favoreciendo la metanogénesis (Reddy y DeLaune, 2008).

El punto P2 presenta el menor valor medio del metano disuelto y presenta poca dispersión de los datos obtenidos, lo cual se puede asociar a las condiciones particulares de este punto, ya que las mayores concentraciones de oxígeno disuelto en la columna de agua pueden limitar la formación de metano que depende de las concentraciones de oxígeno debido a la inhibición de los organismos metanógenos y estimula la oxidación por parte de los organismos metanótrofos aerobios (Bellido et al., 2012; Grosse et al., 1996). Por su parte, el punto P1 presenta de igual forma valores bajos de metano disuelto, esto se puede asociar a una presencia de menor perturbación debida su lejanía de las actividades antropicas directas en la zona de influencia de este punto y a que la productividad primaria encontrada en este punto estimulo la incorporación de oxígeno a la columna de agua prevaleciendo la oxidación del metano y la respiración aerobia.

A continuación en la Tabla 9 se establece una comparación entre los valores de metano disuelto entre los puntos de muestreo, con el fin de determinar si existen diferencias significativas entre las concentraciones de este gas obtenidas por punto empleando la prueba de Mann-Whitney.

**Tabla 9.** Comparación entre puntos para el metano disuelto (Prueba de Mann-Whitney)

| Comparación Puntos | Valor P | Comentario                    |
|--------------------|---------|-------------------------------|
| P1-P2              | <0,001  | Significativamente Diferentes |
| P1-P3              | <0,001  | Significativamente Diferentes |
| P1-P3A             | <0,001  | Significativamente Diferentes |
| P2-P3              | <0,001  | Significativamente Diferentes |
| P2-P3A             | <0,001  | Significativamente Diferentes |
| P3-P3A             | 0,189>  | Igual                         |

*Nota: Los valores son significativamente diferentes si  $P < 0,05$*

Según los resultados reportados en la Tabla 9, las concentraciones de metano disuelto son significativamente diferentes entre todos los puntos, exceptuando entre el punto P3 y P3A. Esta similitud entre estos dos puntos se asocia a que ambos están influenciados por la descarga de agua residual que permite que la calidad de agua sea similar y se favorezcan condiciones para que la metanogénesis se lleve a cabo. Esto se corrobora con bajos valores de ORP, OD, y mayores valores de materia orgánica y nutriente disponibles que estimulan el consumo de oxígeno generando hipoxia y condiciones reductoras en el hipolimnion que finalmente favorecen la respiración anaerobia y la metanogénesis.

Los demás puntos exhiben diferencias significativas que se relacionan con las condiciones particulares de cada punto que influyen la calidad de agua y sedimentos que es donde se llevan a cabo los procesos de producción y consumo de metano.

### 7.2.1.3 Correlaciones del metano disuelto con los parámetros de calidad de agua (superficie y fondo) y sedimentos

En la Tabla 10 se presentan las correlaciones de Spearman con su respectivo coeficiente y valor de probabilidad para cada uno de los puntos de muestreo del humedal El Madrigal respecto a los parámetros de calidad de agua (superficie y fondo) y de sedimentos que influenciaron la dinámica de producción y consumo del metano disuelto.

**Tabla 10.** Correlaciones de Spearman en cada punto para CH<sub>4</sub> disuelto

| Parámetro               | P1           | P2            | P3           | P3A          |
|-------------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| Fosfatos Sedimentos     | (0,048; 75%) | NC            | NC           | NC           |
| Hierro Total Sedimentos | NC           | (0,029; -66%) | NC           | NC           |
| CO <sub>2</sub> GD      | NC           | (0,002; 63%)  | (0,034; 46%) | (0,001; 66%) |

*\*El primer número entre paréntesis indica el valores de probabilidad para establecer correlaciones significativas, la cual ocurre si  $p < 0,05$ . El segundo número es el valor del coeficiente de Spearman. \*\*NC: No correlación existente.*

Para el punto P1, se obtuvieron correlaciones positivas entre los fosfatos contenidos en los sedimentos con las concentraciones de metano disuelto en la columna de agua. La presencia de fosfatos y fósforo estimula la prevalencia de condiciones anóxicas y el crecimiento de microorganismos anaerobios que pueden favorecer la producción de metano (Adhya et al., 1998; Gallardo y Nuñez, 2014; Huttunen et al., 2003; Conrad & Klose, 2005; Sun et al., 2013b). Adicionalmente, un incremento en las concentraciones de fósforo estimulan la producción primaria, mejorando la disponibilidad de sustrato para los organismos metanógenos, a través del decaimiento del fitoplancton favoreciendo las emisiones (Song et al., 2012). Esto se corrobora al obtener en este punto los valores más altos de productividad primaria, asociada al crecimiento del fitoplancton en el espejo de agua libre.

Se presentaron correlaciones positivas moderadas para los puntos P2 y P3A y moderadamente debil para el punto P3, entre las concentraciones de metano disuelto y el dióxido de carbono disuelto (CO<sub>2</sub>). Esto se puede relacionar, ya que en los procesos de respiración anaerobia y metanogenesis uno de los producto aparte del metano es el CO<sub>2</sub>, que puede incrementar su concentración en la columna de agua. Lo cual se asocia a que en estos tres puntos se presenta las mayores perturbaciones en la calidad de agua por actividades antrópicas que favorecen la dinámica de producción de estos gases en la columna de agua y sedimento. La disponibilidad de dióxido de carbono en la columna de agua incrementa la capacidad para los organismos metanógenos de usarlo como aceptor de electrones en las zonas anaerobias con potenciales de óxido-reducción bajos contribuyendo así a la reducción del CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> (Gallardo y Nuñez, 2014; Ronald y DeLaune, 2008).

El hierro total se correlacionó negativamente con las concentraciones de metano disuelto para el punto P2. Esto se puede corroborar con lo establecido por Neubauer et al. (2005) y Sutton y Megonical (2011), quienes asocian la inhibición del proceso de metanogénesis cuando se lleva a cabo la respiración reductora del hierro, que se favorece cuando se presenta una alta disponibilidad de hierro. Mayor concentración de aceptores de electrones alternativos en el sedimento y columna de agua limitan la producción de metano debido a la competencia y mayor liberación de energía por parte de los procesos de reducción del hierro que por parte de la reducción del CO<sub>2</sub> y materia orgánica a metano (Achtnich et al., 1995; Sutton y Megonical, 2011).

### 7.2.2 Flux de Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

En los cuatro puntos, los flux de dióxido de carbono oscilaron entre -23,90 y 26,52 g.CO<sub>2</sub>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>, de acuerdo con el total de los flux registrados. La comparación de los flux de CO<sub>2</sub> obtenidos en este estudio y otros reportados en la literatura se muestra en la Tabla 11. A partir de esta información se

evidencia que los valores encontrados son mayores a los reportados en otros estudios para humedales naturales de agua dulce. Los flux determinados en este estudio fueron ligeramente similares a los obtenidos para un lago superficial hipertrófico (Xing et al., 2005) y para una laguna eutrófica en el trópico (Gallardo y Nuñez, 2014), ambos ecosistemas acuáticos exhiben un impacto por actividades antrópicas que incrementan su disponibilidad de nutrientes y carbono orgánico que es degradado por organismos heterótrofos favoreciendo la emisión de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 11.** Valores de flux de CO<sub>2</sub> reportados en la literatura

| Tipo                                  | Ubicación | Condiciones climáticas | CO <sub>2</sub><br>g.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> | Referencia               |
|---------------------------------------|-----------|------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|
| <b>Sistemas Naturales*</b>            |           |                        |                                                       |                          |
| Laguna boreal                         | Finlandia | Verano                 | 0,003 -0,110                                          | (Huttunen et al., 2002)  |
| Lago superficial                      | China     | Tropicales             | -1,407-3,825                                          | (Xing et al., 2005)      |
| Lago                                  | Canadá    | todas las estaciones   | -0,050-1,706                                          | (Tremblay et al., 2004)  |
| <b>Sistemas Naturales Intervenido</b> |           |                        |                                                       |                          |
| Laguna Tropical                       | Colombia  | Tropicales             | -5,53 – 4,19                                          | (Gallardo y Nuñez, 2014) |
| <b>Lagunas de estabilización</b>      |           |                        |                                                       |                          |
| Laguna facultativa                    | Colombia  | Tropicales             | -3,10-4,73                                            | (Silva, 2012)            |
| Laguna Anaerobia                      | Portugal  | Subtropical            | 5,544-17,622                                          | (Toprak, 1995)           |
| <b>Humedal construido</b>             |           |                        |                                                       |                          |
| HSSF                                  | Estonia   | Verano e invierno      | 1,464-3,360                                           | (Teiter & Mander, 2005)  |
| FWS                                   | Suecia    | Antes del verano       | 1,390-77,500                                          | (Strom et al., 2007)     |

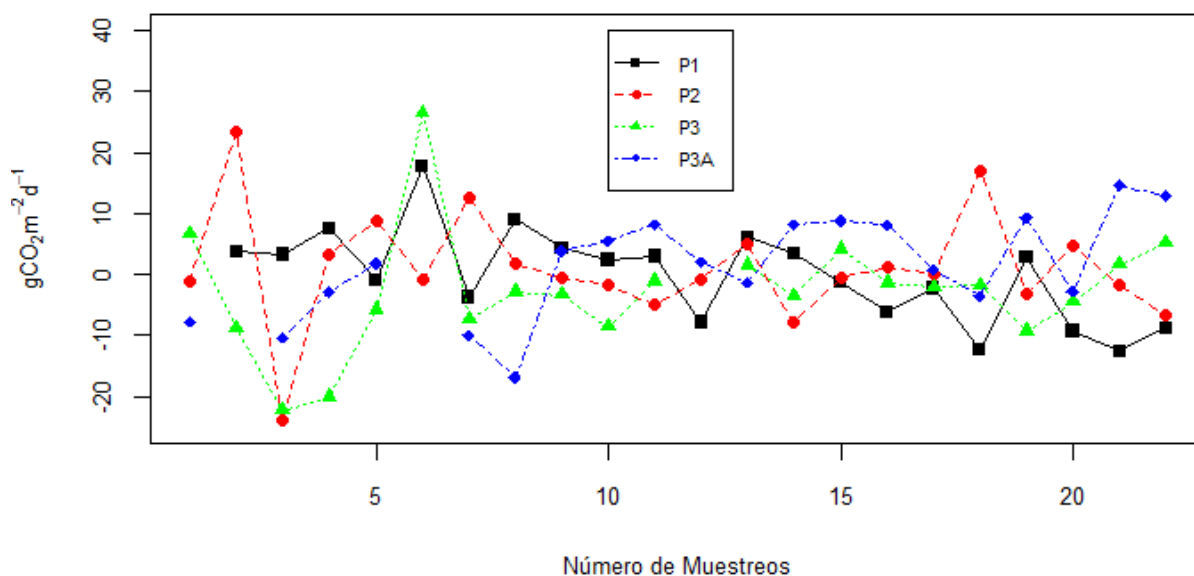
*HSSF: Humedales horizontales de flujo sub superficiales y FWS: Humedales de flujo Libre*

*\*Sistema natural con calidad de agua no afectada por intervenciones antropogénicas.*

De igual forma, se determinaron similitudes con los valores reportados para humedales construidos (Teiter & Mander, 2005; Strom et al., 2007) y para una laguna facultativa (Silva, 2012). Lo cual se asocia al estado trófico y su influencia en las emisiones de CO<sub>2</sub>. Adicionalmente, se resalta que existen periodos y puntos del humedal que actuaron como sumideros al igual que en otros estudios (Gallardo y Nuñez, 2014; Xing et al., 2005), esto relacionado con un aumento de la productividad que puede ser intensiva en la superficie disminuyendo los flux de CO<sub>2</sub> (Bellido et al., 2012).

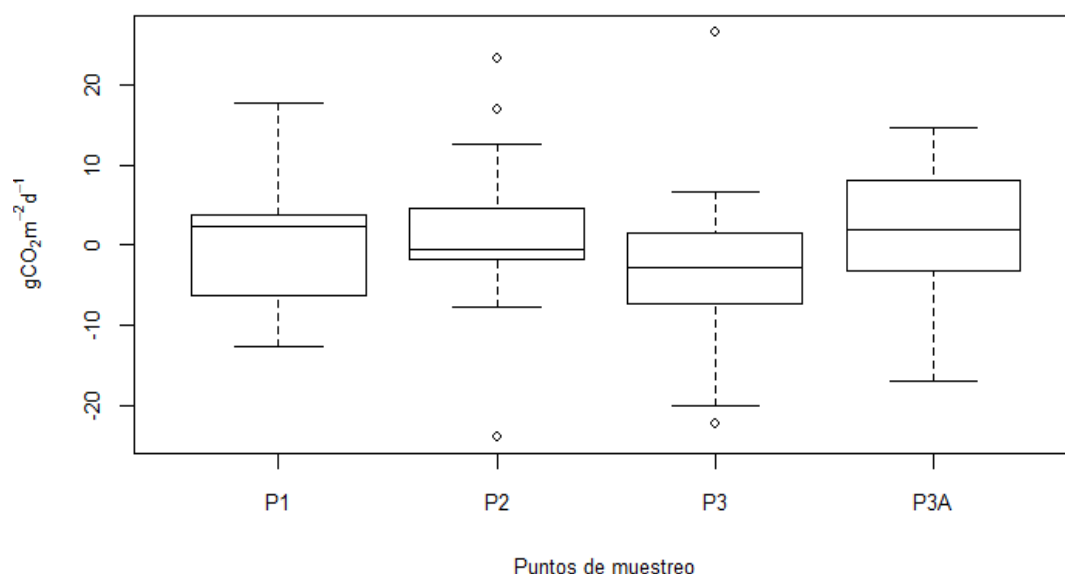
Según los resultados obtenidos y lo reportado en la Figura 9, el humedal El Madrigal actuó como sumidero y fuente de dióxido de carbono durante el periodo de muestreo. Los valores medios de flux de CO<sub>2</sub> obtenidos en el humedal El Madrigal fueron: P1: -0,12 ± 7,63 (n=21), P2: 1,03 ± 9,31 (n=22), P3: -2,74 ± 9,83 (n=21) y P3A: 1,40 ± 8,40 (n=20) g.CO<sub>2</sub>.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>. De esta manera, los puntos P1 y P3 mostraron un comportamiento como sumideros mientras que el punto P2 y P3A actuaron como

fuentes de CO<sub>2</sub>. En la Figura 9 se presenta la variación temporal de los flux de dióxido de carbono para los cuatro puntos de muestreo.



**Figura 9.** Flux de CO<sub>2</sub> durante el periodo de muestreo

De acuerdo con lo observado en la Figura 9 y Figura 10, los valores de flux presentaron variaciones a través del tiempo para los cuatro puntos de muestreo, actuando en algunos casos como sumidero y en otros como fuente emisora de CO<sub>2</sub>. El punto P3 mostró un comportamiento con predominio de consumo de dióxido de carbono, asociado a la presencia de abundante vegetación en esta zona y al continuo aporte de materia orgánica y nutrientes por parte de la descarga de agua residual que estimula la productividad primaria (Shrier et al., 2011), adicionalmente la alta presencia de material vegetal genera una subsaturación de CO<sub>2</sub> asociada al consumo de este durante los procesos de fotosíntesis (Bellido et al., 2012). Por su parte, el punto P3A evidenció un comportamiento como fuente emisora de CO<sub>2</sub> en la mayor parte del periodo de muestreo; donde el constante aporte realizado por la cercanía a la descarga de agua residual y un espejo de agua libre de vegetación facilitaban la transformación de carbono orgánico por la respiración heterotrófica a CO<sub>2</sub>.



**Figura 10.** Diagramas de caja para los flux de CO<sub>2</sub> por punto de muestreo

El punto P2 presentó una condición de fuente emisora de CO<sub>2</sub>, aunque durante el periodo de muestreo también se observaron valores negativos de flux que indicaron que actuó como sumidero. En este punto se reportó el máximo flux emitido de los cuatro puntos asociado a un considerable aporte por las actividades de piscicultura de materia orgánica que estimula la oxidación aerobia a dióxido de carbono a través de la columna de agua, considerando que en este punto se obtuvo los mayores valores de OD en la superficie.

Para realizar una comparación entre los cuatro puntos de muestreo, y determinar si existían diferencia y similitudes entre las emisiones obtenidas de dióxido de carbono, se aplicaron pruebas estadísticas (Prueba de Mann-Whitney). En la Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos para la comparación de los puntos de muestreo.

**Tabla 12.** Comparación entre puntos para los flux de CO<sub>2</sub> (Prueba de Mann-Whitney)

| Comparación Puntos | Valor P | Comentario |
|--------------------|---------|------------|
| P1-P2              | 0,734   | Igual      |
| P1-P3              | 0,232   | Igual      |
| P1-P3A             | 0,465   | Igual      |
| P2-P3              | 0,065   | Igual      |
| P2-P3A             | 0,724   | Igual      |
| P3-P3A             | 0,068   | Igual      |

*Nota: Los valores son significativamente diferentes si  $P < 0,05$*

De acuerdo con lo reportado en la Tabla 12 se puede concluir que las emisiones de CO<sub>2</sub> en todos los puntos son iguales. Donde este comportamiento se atribuye a que un incremento en la concentración de nutrientes y materia orgánica favorece la respiración heterotrófica cuyo producto principal es el CO<sub>2</sub>. Por su parte en los puntos P1 y P3 existió un predominio de sumidero

relacionado con la presencia de vegetación y la actividad fotosintética para el punto P3 y una alta productividad primaria superficial registrada para el punto P1 que favorece el consumo de CO<sub>2</sub> (Liu et al., 2010; Weiping et al., 2011).

Por su parte el punto P2 presentó similitud con los puntos P1 y P3 a pesar de que evidenció una alta variabilidad en los flux de CO<sub>2</sub>, actuando como sumidero y fuente emisora durante el periodo de muestreo. Los cuatro puntos de muestreo durante el estudio llegaron a mostrar un comportamiento como fuentes y sumideros. Esto en los puntos donde hay mayor disponibilidad de carbono orgánico para oxidar, proveniente de un constante aporte de materia orgánica de la alimentación, procesos metabólicos de los peces, descargas de agua residual y decaimiento de fitoplancton, evidencian que son fuentes emisoras de CO<sub>2</sub>.

### 7.2.2.1 Correlaciones de los flux de dióxido de carbono con los parámetro de calidad de agua (superficie y fondo) y sedimentos

En la Tabla 13 se presentan las correlaciones de Spearman con su respectivo coeficiente y valor de probabilidad para cada uno de los puntos de muestreo del humedal El Madrigal respecto a los parámetros de calidad de agua (superficie y fondo) y de sedimentos que influenciaron la dinámica de producción y consumo de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 13.** Correlaciones de Spearman para los flux de CO<sub>2</sub> por punto de muestreo

| Parámetro                                               | P1            | P2 | P3 | P3A           |
|---------------------------------------------------------|---------------|----|----|---------------|
| ORP                                                     | NC            | NC | NC | (0,01; -56%)  |
| Oxígeno disuelto                                        | (0,031; 48%)  | NC | NC | NC            |
| OD FONDO                                                | (0,007; 63%)  | NC | NC | NC            |
| Nitratos (mg N-NO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> )       | (0,002; -65%) | NC | NC | (0,028; 53%)  |
| Nitratos Fondo                                          | (0,02; -58%)  | NC | NC | NC            |
| Alcalinidad (mg de CaCO <sub>3</sub> .L <sup>-1</sup> ) | (0,009; 55%)  | NC | NC | (0,015; -56%) |
| Hierro Total (mg Fe.L <sup>-1</sup> )                   | (0,026; 50%)  | NC | NC | NC            |
| Hierro Ferrico (mg Fe <sup>+3</sup> .L <sup>-1</sup> )  | (0,023; 52%)  | NC | NC | NC            |

\*El primer número entre paréntesis indica el valores de probabilidad para establecer correlaciones significativas, la cual ocurre si  $p < 0,05$ . El segundo número es el valor del coeficiente de Spearman. \*\*NC: No correlación existente.

El punto P1 fue el que evidenció un mayor número de correlaciones entre los flux de CO<sub>2</sub> y los parámetros de calidad de agua, y el punto P3A también presentó algunas correlaciones. Sin embargo, los puntos P2 y P3 no presentaron correlaciones significativas entre las variables de estudio. Lo cual indica que las condiciones particulares de cada punto influyen de manera diferente la dinámica de emisión y consumo de CO<sub>2</sub> en el humedal El Madrigal.

El potencial de óxido reducción (ORP) se correlacionó negativamente con los valores de emisiones de CO<sub>2</sub> para el punto P3A, lo cual indica que en este punto se puede estar favoreciendo el predominio de organismos reductores que toman dióxido de carbono como aceptor de electrones y en condiciones con bajo ORP (reductoras), ambientes con hipoxia favorece la producción de metano con una disminución en el CO<sub>2</sub> disponible (Ronald y Reddy, 2008). Esto se puede corroborar con la prevalencia de condición de fuente emisora de metano en este punto, además de presentar una

mayor concentración de metano disuelto, valores de OD cercanos a cero y valores de ORP bajos, que indicaban la presencia de un ambiente moderadamente reductor.

El oxígeno disuelto en la superficie y en el fondo se correlacionó positivamente con los flux de dióxido de carbono para el punto P1. Donde el aumento de los flux se asocia a una mayor disponibilidad de oxígeno en la columna de agua para oxidar la materia orgánica por organismos durante la respiración heterótrofa que tiene como producto final el  $\text{CO}_2$  (Li y Zhang, 2014).

Los valores para los nitratos en la superficie y fondo se correlacionaron negativamente con los flux de  $\text{CO}_2$  para el punto P1 y los nitratos en la superficie se correlacionaron positivamente con los flux en el punto P3A. De acuerdo con lo obtenido para el punto P1, Li y Zhang (2014) reportan que un incremento en las especies de nitrógeno inorgánico como nitritos y nitratos favorece los procesos de fotosíntesis en la columna de agua que a su vez reduce las emisiones de  $\text{CO}_2$  a través de la captura que realiza el fitoplancton. Esto se corrobora con la alta productividad primaria y la prevalencia de condición de sumidero obtenida para este punto.

Por su parte, la correlación positiva entre los nitratos en la superficie y los flux de  $\text{CO}_2$  en el punto P3A se puede asociar a que las condiciones reductoras y con bajos niveles de oxígeno disuelto, prevalecientes en este punto, favorecen la respiración heterotrófica en el proceso de denitrificación, que utiliza nitrato y materia orgánica como fuentes de energía que pueden producir tanto  $\text{N}_2\text{O}$  como  $\text{CO}_2$  (Harley, 2013; Reddy y Ronald, 2008), incrementando los flux de dióxido de carbono obtenidos para este punto.

La alcalinidad presentó una correlación positiva con los flux de  $\text{CO}_2$  para el punto P1 y negativa para los flux en el punto P3A. En el punto P1 la correlación positiva se puede atribuir a que en este punto se obtuvieron los valores medios de alcalinidad y pH más bajos, ambos parámetros que permiten determinar las condiciones de acidez en los cuerpos acuáticos y relacionados con la presencia de  $\text{CO}_2$ . Esto puede favorecer la liberación de  $\text{CO}_2$  desde la columna de agua a la atmósfera y limitar, en algunos casos, la captura de  $\text{CO}_2$  por presentar una menor capacidad buffer. Por el contrario, para el punto P3A la correlación negativa entre la alcalinidad y las emisiones de dióxido de carbono pueden estar relacionadas a que en este punto se presentaba una mayor alcalinidad que favorecía la captura de  $\text{CO}_2$  a pesar de que en este punto predominó la condición de fuente emisora asociada a una mayor estimulación de la respiración heterotrófica debida a su cercanía con la descarga de agua residual y el aumento de materia susceptible a ser degradada por esta vía.

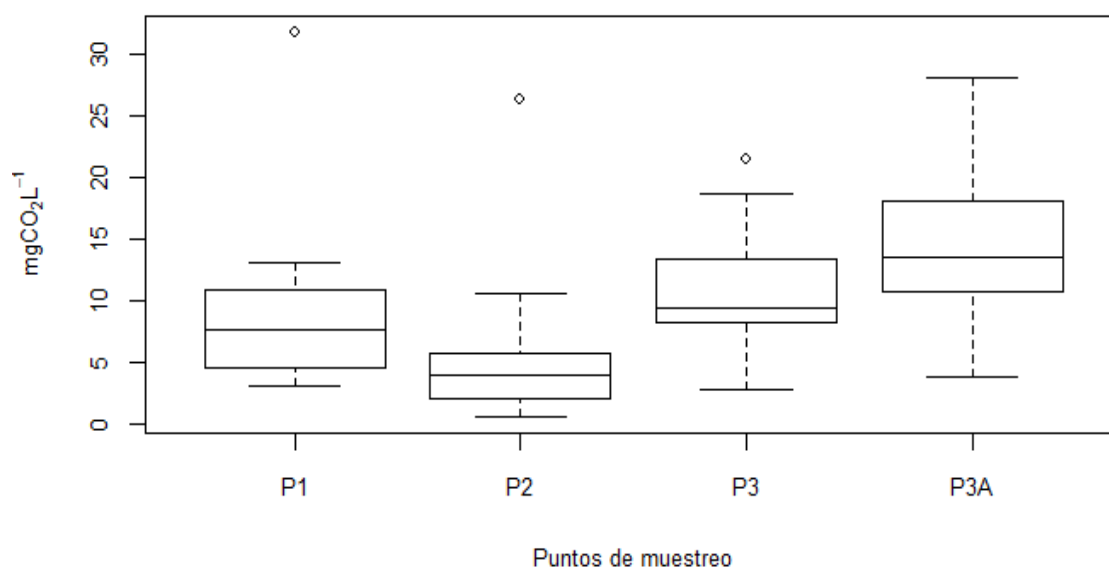
El hierro total y el hierro férrico se correlacionaron positivamente con los flux de dióxido de carbono para el punto P1. Lo cual se corrobora con lo establecido por Harley (2013), quien vincula la producción de  $\text{CO}_2$  con los procesos de reducción del hierro estableciendo una relación lineal proporcional.

#### **7.2.2.2 Dióxido de carbono disuelto ( $\text{CO}_2$ )**

Durante el período de muestreo se obtuvieron datos para  $\text{CO}_2$  disuelto en los cuatro puntos, donde se presentaron valores entre 0,64 y 53,9  $\text{mg.CO}_2\text{L}^{-1}$ , de acuerdo con el total de valores de dióxido de carbono disuelto registrados. Las concentraciones de  $\text{CO}_2$  disuelto permiten evidenciar una

condición de sobresaturación en el humedal El Madrigal con valores entre el 230 y 250%, los cuales son ligeramente similares a los determinados para cuerpos de agua dulce en el subtrópico (Harley, 2013) y se encuentran entre el rango establecido por Cole et al. (1994). Esto puede indicar que el humedal El Madrigal es una fuente de CO<sub>2</sub> a la atmósfera a pesar de que no se presentaron relaciones entre los flux y las concentraciones para este gas disuelto.

Los valores medios de CO<sub>2</sub> disuelto por punto fueron P1:  $8,64 \pm 6,06$  (n=22), P2:  $4,92 \pm 5,32$  (n=22), P3:  $15,70 \pm 13,12$  (n=22) y P3A:  $15,37 \pm 7,9$  (n=22) mg.CO<sub>2</sub>.L<sup>-1</sup>. En la Figura 11 se presentan los diagramas de caja para las concentraciones de CO<sub>2</sub> disuelto en cada uno de los puntos de muestreo. Adicionalmente, en la Tabla 14 se presentan los resultados obtenidos para la comparación de los puntos de muestreo aplicando la prueba estadística de de Mann-Whitney. Los valores obtenidos para el dióxido de carbono disuelto fueron mayores para los puntos P3 y P3A, y presentaron una mayor dispersión para ambos puntos. Esto se asocia a una mayor variación en la calidad del agua para ambos puntos por la descarga de agua residual que a su vez estimula una mayor producción de CO<sub>2</sub> producto de la descomposición aerobia y anaerobia de materia orgánica y continuo aporte de nutrientes.



**Figura 11.** Diagramas de caja para CO<sub>2</sub> disuelto por punto de muestreo

Por su parte, el punto P2 presentó la menor variación en los datos obtenidos y un menor valor medio con respecto a los demás puntos.

Con respecto a los datos obtenidos en la Tabla 14, se presentaron diferencias significativas entre todos los puntos de muestreo exceptuando el punto P3 y P3A. Las similitudes obtenidas para estos dos últimos puntos se puede asociar a las similitudes de calidad de agua y comportamiento similar entre los valores de dióxido de carbono disuelto a lo largo de los muestreos, relacionados con la descarga de agua residual doméstica que favorece la respiración heterotrófica produciendo CO<sub>2</sub> en ambos puntos en la columna de agua.

**Tabla 14.** Comparación entre puntos para CO<sub>2</sub> disuelto (Prueba de Mann-Whitney)

| Comparación Puntos | Valor P | Comentario                    |
|--------------------|---------|-------------------------------|
| P1-P2              | 0,001   | Significativamente diferentes |
| P1-P3              | 0,007   | Significativamente diferentes |
| P1-P3A             | <0,001  | Significativamente diferentes |
| P2-P3              | <0,001  | Significativamente diferentes |
| P2-P3A             | <0,001  | Significativamente diferentes |
| P3-P3A             | 0,231   | Igual                         |

*Nota: Los valores son significativamente diferentes si  $P < 0,05$*

En la Tabla 15 se presentan las correlaciones de Spearman con su respectivo coeficiente y valor de probabilidad para cada uno de los puntos de muestreo del humedal El Madrigal respecto a los parámetros de calidad de agua (superficie y fondo) y de sedimentos que influenciaron la dinámica de producción y consumo de CO<sub>2</sub> disuelto.

La mayor parte de las correlaciones obtenidas se evidenciaron para el punto P1. El pH presentó una correlación negativa fuerte con el dióxido de carbono disuelto en este punto, lo cual se relaciona con la acidez presente en el medio acuoso en términos de CO<sub>2</sub>. Una mayor concentración de CO<sub>2</sub> disuelto disminuye el pH y a su vez puede estar relacionada con un predominio en los procesos de respiración.

**Tabla 15.** Correlaciones de Spearman para CO<sub>2</sub> disuelto por punto de muestreo

| Parámetro           | P1            | P2           | P3           | P3A          |
|---------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| pH (Unidades)       | (0,001; -74%) | NC           | NC           | NC           |
| Fosforo             | NC            | NC           | (0,018; 50%) | NC           |
| Fosforo sedimentos  | (0,058; 69%)  | NC           | NC           | NC           |
| Fosfatos Sedimentos | (0,119; 64%)  | NC           | NC           | NC           |
| Nitratos            | (0,010; 56%)  | NC           | NC           | NC           |
| Nitratos Fondo      | (0,004; 68%)  | NC           | NC           | NC           |
| CL SUP              | (0,001; -68%) | NC           | NC           | NC           |
| CL DS               | (0,001; -68%) | NC           | NC           | NC           |
| CH4 GD              | NC            | (0,002; 63%) | (0,034; 46%) | (0,001; 66%) |

*\*El primer número entre paréntesis indica el valores de probabilidad para establecer correlaciones significativas, la cual ocurre si  $p < 0,05$ . El segundo número es el valor del coeficiente de Spearman. \*\*NC: No correlación existente.*

El fósforo y fosfatos contenidos en los sedimentos se correlacionó positivamente con los valores de CO<sub>2</sub> disuelto en el punto P1 y el fosforo en la superficie se correlacionó positivamente con el CO<sub>2</sub> disuelto en el punto P3. De acuerdo con lo reportado por Cole et al. (2000) y Harley (2013), una mayor disponibilidad de nutrientes como fósforo y nitrógeno favorecen la producción de dióxido de carbono tanto en el sedimento como en la columna de agua, debido a que estimulan la descomposición de la materia orgánica, al estimular la actividad microbiana. Adicionalmente, Reddy y Ronald (2008) demuestran en sus estudios relaciones directamente proporcionales entre los productos de la descomposición, principalmente CO<sub>2</sub>, y la disponibilidad de nitrógeno y fósforo en los humedales.

Por su parte, los nitratos tanto en la superficie como en el fondo se correlacionaron positivamente con el dióxido de carbono disuelto. Esto se asocia a que como estado previo a la denitrificación se lleva a cabo un proceso heterotrófico que utiliza nitrato y materia orgánica como fuentes de energía que puede producir tanto óxido nitroso como  $\text{CO}_2$  (Harley, 2013). De igual forma, Stadmark y Leonardson (2007), establecen que un mayor número de aceptores de electrones disponibles conlleva a una alta tasa de descomposición y aumento de las concentraciones de dióxido de carbono a menos que el sustrato sea limitante.

La clorofila medida en la superficie y en la profundidad de disco secchi se correlacionó de forma negativa con las concentraciones de dióxido de carbono disuelto. Lo anterior se puede asociar con un incremento en la productividad primaria, al aumentar las concentraciones de clorofila en la columna de agua se asocia con una mayor actividad por parte del fitoplancton que puede usar el  $\text{CO}_2$  disuelto durante la fotosíntesis lo que conlleva a una disminución de este gas disuelto en la columna de agua (Cole et al., 2007; Harley, 2013; Li y Zhang, 2014), esto se corrobora con los valores obtenidos de productividad en este punto que indicaban una actividad considerable del fitoplancton.

Las concentraciones de  $\text{CO}_2$  disuelto se correlacionaron positivamente para los puntos P2, P3 y P3A con las concentraciones de metano disuelto. Esto se puede asociar con los procesos de metanogénesis, donde una mayor disponibilidad de dióxido de carbono favorece este como aceptor de electrones usado en condiciones anaerobias por los organismos metanógenos, reduciendo el  $\text{CO}_2$  a metano por lo tanto mayores concentraciones de  $\text{CO}_2$  disuelto facilitan la disponibilidad de este como sustrato en la metanogénesis (Ronald y Reddy, 2008).

### 7.2.3 Flux de Óxido Nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ )

Durante el período de muestreo se obtuvieron datos para óxido nitroso en los cuatro puntos, donde se presentaron valores entre  $-14,77$  y  $18,40 \text{ mg.N}_2\text{O.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , de acuerdo con el total de los flux registrados. La comparación de estos resultados con lo reportado en la literatura indican que los flux determinados en el humedal El madrigal fueron menores a los obtenidos en una laguna boreal en época de verano (Huttunen et al., 2002) y mayores que los reportados para humedales construidos como reservorios (Guérin et al., 2008) y algunos sistemas de tratamiento de agua residual (Johansson et al., 2003; Johansson et al., 2004a; Teiter & Mander, 2005) y similares a los reportados en una laguna natural con intervenciones antrópicas en condiciones tropicales similares a las obtenidas en este estudio (Gallardo y Nuñez, 2014).

**Tabla 16.** Valores de flux de  $\text{N}_2\text{O}$  reportados en la literatura

| Tipo                       | Ubicación | Condiciones climáticas | $\text{N}_2\text{O}$<br>$\text{mg.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ | Referencia              |
|----------------------------|-----------|------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------|
| <b>Sistemas Naturales*</b> |           |                        |                                                          |                         |
| Laguna boreal              | Finlandia | Verano                 | -130-170                                                 | (Huttunen et al., 2002) |
| Lago                       | Canadá    | todas las              | 0,38-1,38                                                | (Tremblay et al., 2004) |

**Tabla 16.** Valores de flux de N<sub>2</sub>O reportados en la literatura

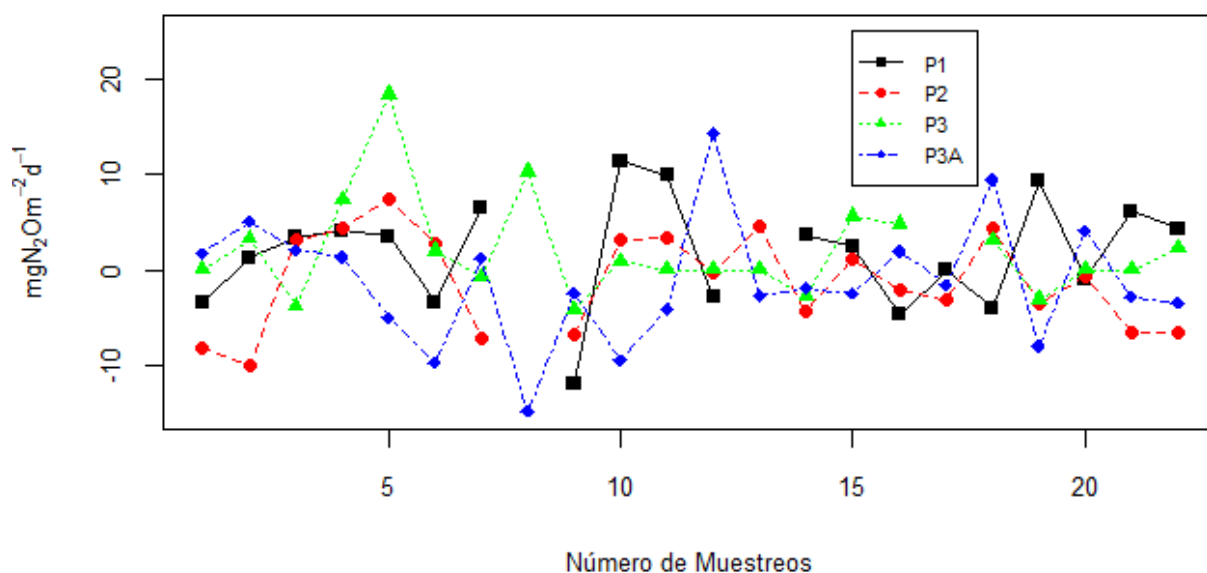
| Tipo                                  | Ubicación        | Condiciones climáticas | N <sub>2</sub> O<br>mg.m <sup>-2</sup> .d <sup>-1</sup> | Referencia                   |
|---------------------------------------|------------------|------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------|
|                                       |                  | estaciones             |                                                         |                              |
| <b>Sistemas Naturales Intervenido</b> |                  |                        |                                                         |                              |
| Laguna                                | Colombia         | Tropicales             | -1,1 – 1,3                                              | (Gallardo y Nuñez, 2014)     |
| <b>Lagunas de estabilización</b>      |                  |                        |                                                         |                              |
| Laguna facultativa                    | Colombia         | Tropicales             | -6,3-3,6                                                | (Silva, 2012)                |
| Laguna superficial                    | India            | Tropical               | 0,0-0,05                                                | (SINGH et al., 2005)         |
| <b>Humedales construidos</b>          |                  |                        |                                                         |                              |
| HSSF                                  | Estonia          | Verano e invierno      | 0,058-1,1                                               | (Teiter & Mander, 2005)      |
| FWS                                   | Suecia           | Primavera y verano     | -8,4- 43                                                | Johansson et al.(2004; 2003) |
| FWS                                   | Suecia           | Antes del verano       | -13,9-31,5                                              | (Strom et al., 2007)         |
| Reservorio                            | Guayana francesa | verano                 | - 5,76 – 9,12                                           | (Guérin et al., 2008)        |

*HSSF: Humedales horizontales de flujo sub superficiales y FWS: Humedales de flujo Libre*

*\*Sistema natural con calidad de agua no afectada por intervenciones antropogénicas. (Adaptado de Gallardo y Nuñez, (2014); Marín et al., (2015); Reddy y DeLaune, (2008)).*

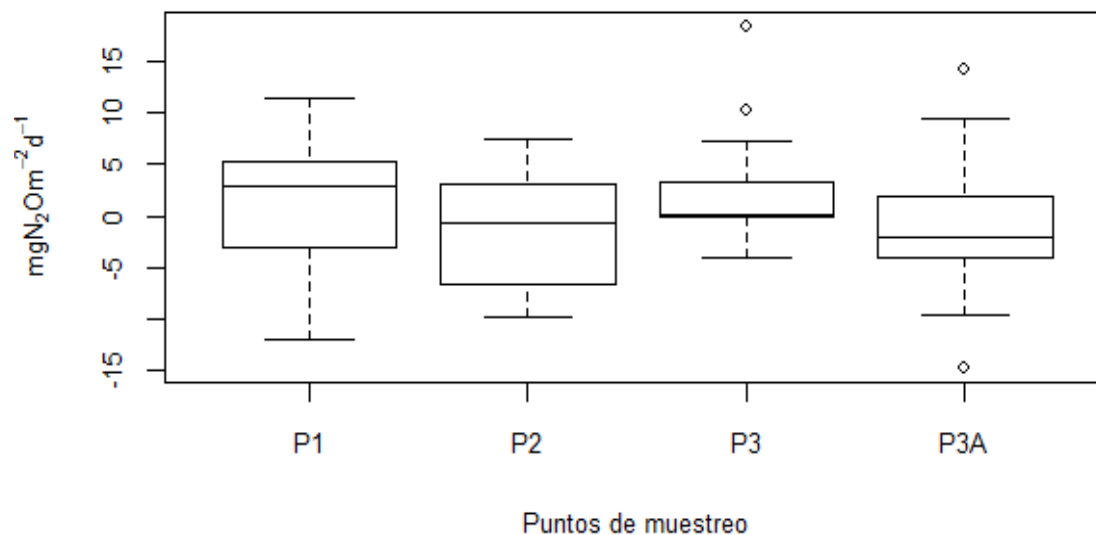
Estos resultados sugieren que el humedal El Madrigal está actuando como una fuente significativa de óxido nitroso que a su vez está asociado con su estado eutrófico. Cabe resaltar, que la variabilidad de los flux de N<sub>2</sub>O reportados en los diferentes estudios, puede atribuirse a las condiciones particulares de cada estudio que puede favorecer la disponibilidad de ambientes anaerobios y de disponibilidad de nutrientes que requieren los organismos denitrificadores.

Para cada uno de los puntos de muestreo los valores medios fueron, P1: 1,73 ± 5,75 (n=20), P2: -1,19 ± 5,08 (n=21), P3: 2,06 ± 5,20 (n=21) y P3A: -1,24 ± 6,43 (n=22) mg.N<sub>2</sub>O.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>. Acorde con la prueba estadística de Mann-Whitney a través de la cual se compararon los flux de N<sub>2</sub>O se encontró que no hubo diferencias significativas y por lo tanto no hay variación espacial en los flux de este gas (Tabla 17). A pesar que los comportamientos individuales indicaron que los puntos P2 y P3A actuaron como sumideros y los puntos P1 y P3 actuaron como fuentes emisoras. Los resultados obtenidos con la prueba estadística se pueden deber a que todos los puntos presentaron un comportamiento de fuente y sumidero de óxido nitroso, además de presentar valores en las concentraciones de nitratos y nitritos similares que evidencian una disponibilidad similar de sustrato en el proceso de nitrificación y denitrificación para los cuatro puntos.



**Figura 12.** Variación temporal para los flux de  $N_2O$  por punto de muestreo

A continuación en la Figura 13 se presenta el diagrama de cajas para los flux de  $N_2O$  por punto de muestreo.



**Figura 13.** Diagramas de caja para los flux de  $N_2O$  por punto de muestreo

Como se puede observar en la Figura 13, los valores para las emisiones de óxido nitroso presentaron una gran variación para los cuatro puntos de muestreo, actuando en algunos muestreos como sumideros y en otros como fuente emisora. Adicionalmente, en la Tabla 17, se corrobora con la comparación de los puntos que a pesar de la alta dispersión de los datos los valores medios de flux obtenidos fueron similares para los cuatro puntos, por lo que no se evidencia una variación

espacial, tal como se mencionó anteriormente. La dispersión de los datos se puede asociar a las variaciones en la calidad de agua de cada uno de los puntos.

**Tabla 17.** Comparación entre puntos para los flux de N<sub>2</sub>O (Prueba de Mann-Whitney)

| Comparación Puntos | Valor P | Comentario |
|--------------------|---------|------------|
| P1-P2              | 0,100   | Igual      |
| P1-P3              | 0,794   | Igual      |
| P1-P3A             | 0,107   | Igual      |
| P2-P3              | 0,105   | Igual      |
| P2-P3A             | 0,865   | Igual      |
| P3-P3A             | 0,080   | Igual      |

*Nota: Los valores son significativamente diferentes si  $P < 0,05$*

En la Tabla 18 se presentan las correlaciones de Spearman con su respectivo coeficiente y valor de probabilidad para cada uno de los puntos de muestreo del humedal El Madrigal respecto a los parámetros de calidad de agua (superficie y fondo) y de sedimentos que influenciaron la dinámica de producción y consumo de óxido nítrico.

**Tabla 18.** Correlaciones de Spearman para los flux de N<sub>2</sub>O en los puntos de muestreo

| Parámetro                                                    | P1           | P2 | P3            | P3A |
|--------------------------------------------------------------|--------------|----|---------------|-----|
| Nitritos-Sedimentos (mg N-NO <sub>2</sub> ·L <sup>-1</sup> ) | (0,014; 86%) | NC | (0,014; -86%) | NC  |

*\*El primer número entre paréntesis indica el valor de probabilidad para establecer correlaciones significativas, la cual ocurre si  $p < 0,05$ . El segundo número es el valor del coeficiente de Spearman. \*\*NC: No correlación existente.*

En los puntos P1 y P3 se encontró que las emisiones de N<sub>2</sub>O estuvieron correlacionadas con las concentraciones de nitrito en los sedimentos. Con respecto al punto P1, se evidencia una relación directa y proporcional entre la concentración de nitritos y las emisiones de óxido nítrico. Esto se asocia a que la producción de N<sub>2</sub>O está vinculada con la disponibilidad de nitrógeno inorgánico presente en los sedimentos que estimula los procesos de nitrificación y denitrificación (Harley, 2013), donde el nitrito aparece como compuesto intermedio entre la oxidación del amonio y posteriormente la oxidación de nitrito a nitrato que finalmente resulta en la reducción de nitrato a óxido nítrico y nitrógeno molecular en el proceso de denitrificación (Wrage *et al.*, 2001).

Este a su vez se ve favorecido por bajas concentraciones de oxígeno y una considerable disponibilidad de materia orgánica (Liikanen, 2002b; Sanabria y Sánchez, 2009), donde las concentraciones de OD fueron bajas para este punto evidenciando hipoxia durante los muestreos, adicionalmente la DQO exhibía una contaminación moderada por materia orgánica. Por su parte, Adams *et al.* (2012) reporta que una alta concentración de nitratos y nitritos favorecen una rápida reacción donde se genera principalmente óxido nítrico en lugar de nitrógeno molecular durante la denitrificación.

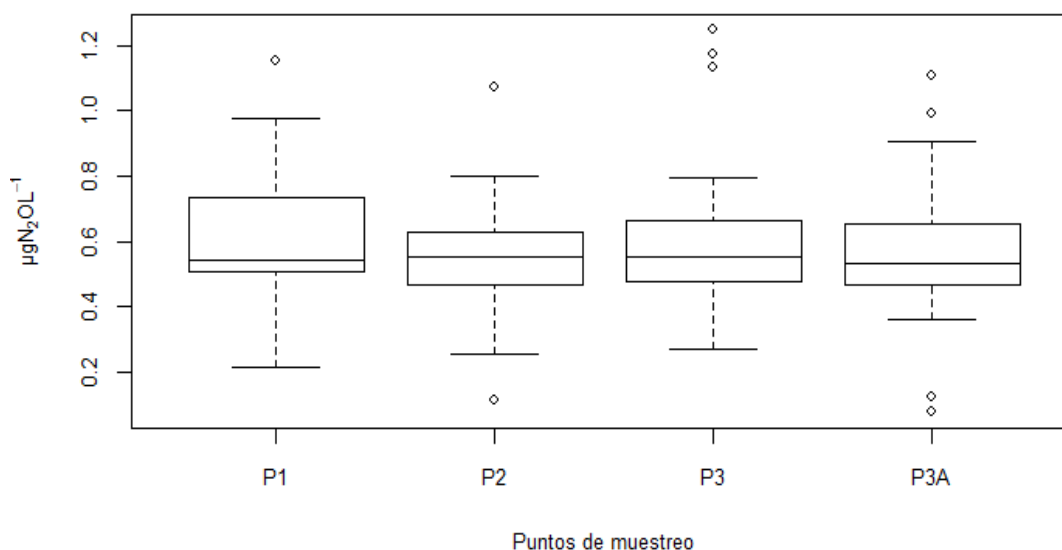
Cabe resaltar que el humedal El Madrigal presenta una variación característica en cada punto de muestreo que influencia la calidad de agua y sedimento, sin embargo; la disponibilidad de las diferentes formas de nitrógeno fue similar en los cuatro puntos. Por lo cual, se esperaría que las

correlaciones presentadas en la Tabla 18 se replicaran en los demás puntos. Aunque para el punto P3 se presentó una correlación negativa entre los nitritos y los flux de óxido nitroso, para los demás puntos no se evidenciaron correlaciones significativas. Esta situación sugiere que se realicen más estudios que permitan explicar detalladamente la influencia de las formas de nitrógeno en las emisiones de  $N_2O$  en ecosistemas eutrofizados en el trópico, además de determinar los factores que pueden generar interferencia en las mediciones, y de esta manera disminuir los errores e incertidumbres relacionadas con este tema.

### 7.2.3.1 Óxido nitroso disuelto

Durante el período de muestreo se obtuvieron datos para el  $N_2O$  disuelto en los cuatro puntos, donde se presentaron valores entre 0,075 y 3,3  $\mu g\ N_2O.L^{-1}$ , de acuerdo con el total de valores de óxido nitroso disuelto registrados. Las concentraciones de óxido nitroso disuelto obtenidas indican que el humedal presenta una sobresaturación entre el 350 y 312%, cercano a lo reportado en un lago eutrófico de hasta 550% (Wang et al., 2010) y a lo reportado por en reservorios chinos por Wang et al. (2009) entre 200 y 600%. Adicionalmente, Castro y Torres (2015), mencionan que las aguas superficiales registran niveles elevados de saturación con respecto a las concentraciones de óxido nitroso atmosféricas en equilibrio (325 ppbv) y reportan valores entre 220 y 330% de saturación de óxido nitroso, obtenidos en un reservorio eutrófico en zona tropical con condiciones similares a las de este estudio, por lo cual probablemente el humedal El Madrigal es una fuente que emite óxido nitroso hacia la atmosfera, aunque no se presentaron relaciones directas con los flux obtenidos para este mismo gas.

Los valores medios de  $N_2O$  disuelto por punto fueron P1:  $0,614 \pm 0,21$  (n=22), P2:  $0,611 \pm 0,36$  (n=22), P3:  $0,611 \pm 0,27$  (n=22) y P3A:  $0,75 \pm 0,67$  (n=22)  $\mu g.N_2O.L^{-1}$ . En la Figura 14 se presentan los diagramas de caja para las concentraciones de  $N_2O$  disuelto en cada uno de los puntos de muestreo.



**Figura 14.** Diagramas de caja para  $N_2O$  disuelto por punto de muestreo

Como se puede observar en la Figura 14, no se presentan diferencias considerables entre las concentraciones de óxido nitroso disuelto para los cuatro puntos de muestreo. De igual forma, se presenta una similitud entre la dispersión de los datos atribuida a variaciones de la calidad de agua y condiciones de cada punto. Sin embargo, se destaca que los valores para las concentraciones de las distintas formas de nitrógeno inorgánico que actúan como sustrato en los procesos de nitrificación y denitrificación mostraron un comportamiento promedio similar en todos los cuatro puntos, a pesar de las diferencias en las características particulares de cada punto relacionadas con su ubicación y entorno.

Acontinuación en la Tabla 19 se establece una comparación entre los valores de  $N_2O$  disuelto entre los puntos de muestreo, con el fin de determinar si existen diferencias significativas entre las concentraciones de este gas disuelto obtenidas por punto empleando la prueba de Mann-Whitney.

**Tabla 19.** Comparación entre puntos para el  $N_2O$  disuelto (Prueba de Mann-Whitney)

| Comparación Puntos | Valor P | Comentario |
|--------------------|---------|------------|
| P1-P2              | 0,481   | Igual      |
| P1-P3              | 0,760   | Igual      |
| P1-P3A             | 0,805   | Igual      |
| P2-P3              | 0,760   | Igual      |
| P2-P3A             | 0,681   | Igual      |
| P3-P3A             | 0,981   | Igual      |

*Nota: Los valores son significativamente diferentes si  $P < 0,05$*

Según lo reportado en la Tabla 19, las concentraciones de óxido nitroso disuelto no presentaron variación espacial significativa, evidenciando un comportamiento similar del  $N_2O$  en la columna de agua entre los puntos de muestreo. Esto se puede asociar a que los cuatro puntos presentaron la misma disponibilidad de nitrógeno inorgánico en la columna de agua, como sustrato para los procesos de nitrificación y denitrificación influenciando una dinámica de producción y consumo similar para este gas disuelto en los cuatro puntos a pesar de las características propias de cada punto.

#### 7.2.3.2 Correlaciones del óxido nitroso disuelto con los parámetro de calidad de agua (superficie y fondo) y sedimentos

En la Tabla 20 se presentan las correlaciones de Spearman con su respectivo coeficiente y valor de probabilidad para cada uno de los puntos de muestreo del humedal El Madrigal respecto a los parámetros de calidad de agua (superficie y fondo) y de sedimentos que influenciaron la dinámica de producción y consumo del óxido nitroso disuelto.

**Tabla 20.** Correlaciones de Spearman para el N<sub>2</sub>O disuelto en cada punto

| Parámetro                                                                                           | P1           | P2 | P3            | P3A |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|----|---------------|-----|
| Nitratos N_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg N_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .L <sup>-1</sup> )       | NC           | NC | (0,007; 58%)  | NC  |
| Nitratos Fondo N_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg N_NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .L <sup>-1</sup> ) | NC           | NC | (0,02; 59%)   | NC  |
| Nitritos Sedimentos (mg N_NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> . L <sup>-1</sup> )                          | (0,011; 83%) | NC | NC            | NC  |
| Hierro Ferroso (mg Fe <sup>+2</sup> .L <sup>-1</sup> )                                              | NC           | NC | (0,008; 59%)  | NC  |
| Hierro Ferroso Fondo (mg Fe <sup>+2</sup> .L <sup>-1</sup> )                                        | NC           | NC | (0,006; 66%)  | NC  |
| PPN SUP (mg C .m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )                                                   | NC           | NC | (0,001; -68%) | NC  |

*\*El primer número entre paréntesis indica el valores de probabilidad para establecer correlaciones significativas, la cual ocurre si  $p < 0,05$ . El segundo número es el valor del coeficiente de Spearman. \*\*NC: No correlación existente.*

Las correlaciones presentadas entre los parámetros de calidad de agua (superficie y fondo) y sedimentos se evidenciaron principalmente en el punto P3.

Los nitratos en la columna de agua (superficie y fondo) se correlacionaron positivamente con los valores de óxido nitroso disuelto para el punto P3 y las concentraciones de nitritos en sedimentos exhibieron una correlación fuerte con el N<sub>2</sub>O disuelto en el punto P1. Esto se asocia a la importancia que representan tanto los nitratos como los nitritos en los procesos de nitrificación y denitrificación y su relación con el incremento en las emisiones de óxido nitroso cuando se presenta una alta disponibilidad de ambos sustratos (Adams et al., 2012; Harley, 2013).

Con respecto a las correlaciones positivas obtenidas entre el hierro ferroso medido en la superficie y fondo para el punto P3 y las concentraciones de óxido nitroso disuelto, se puede establecer una relación entre los organismos reductores de nitrato que en condiciones anóxicas emplean el hierro ferroso como donador de electrones y el nitrato como aceptor, favoreciendo la producción de óxido nitroso y nitrógeno molecular en la columna de agua (Castillo, 2005). Donde el proceso de reducción del nitrato se produce junto con la acumulación de óxidos de hierro férrico (Castillo, 2005).

La productividad primaria neta superficial (PPN SUP) se correlacionó negativamente con los valores de óxido nitroso disuelto para el punto P3, donde el predominio de vegetación puede disminuir la disponibilidad de nitratos requerido como sustrato en el proceso de denitrificación. Cuando se presenta una disminución de la disponibilidad de nitratos, los microorganismos denitrificantes se obligan a utilizar para su metabolismo el óxido nitroso de la atmósfera como aceptor de electrones (Johansson et al., 2003). Adicionalmente, el óxido nitroso es muy soluble en agua y por lo tanto se facilita su disponibilidad para los microorganismos que lo consumen.

### 7.3 Global Warming Potential (GWP) de los GEI

La importancia relativa de los gases de efecto invernadero se puede evaluar mediante el potencial de calentamiento global (GWP por sus siglas en inglés). El GWP es una medida de la fuerza radiativa en relación con CO<sub>2</sub> equivalente (CO<sub>2-e</sub>). El GWP se determinará para este caso acorde con un horizonte de tiempo de 100 años (CH<sub>4</sub> g = 23 CO<sub>2-e</sub> g y N<sub>2</sub>O g = 296 CO<sub>2-e</sub> g según lo reportado por (IPCC, 2001)). En la Tabla 21 se muestran los resultados obtenidos para los GWP de las emisiones presentadas en términos de CO<sub>2</sub> equivalente para un horizonte de 100 años.

**Tabla 21.** Valores obtenidos para los GWP por punto para cada uno de los GEI

| Compuesto        | GWP                   |       |       |      |
|------------------|-----------------------|-------|-------|------|
|                  | Horizonte de 100 años |       |       |      |
|                  | P1                    | P2    | P3    | P3A  |
| CH <sub>4</sub>  | ---                   | 20,65 | 70,84 | 41,4 |
| N <sub>2</sub> O | 0,51                  | ---   | 0,61  | ---  |

*Nota: Los valores de GWP están expresados en términos de CO<sub>2</sub> equivalente en g.CO<sub>2</sub>.m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.*

De acuerdo con los resultados obtenidos para los GWP. El punto P3 evidenció el mayor aporte en término de las emisiones generadas en este punto y su impacto, lo cual se puede asociar como una consecuencia del proceso de eutrofización que favorece la hipoxia y condiciones reductoras donde se pueden generar una mayor producción de gases de efecto invernadero hacia la atmósfera. De igual forma, el punto P3A y P2 exhibieron una contribución en visible en mayor medida para el punto P3A, que también se relaciona con el impacto generado por la descarga de agua residual que altera la calidad de agua en la zona aledaña e influencia la dinámica del metano.

Para el punto P2 el impacto se puede deber al aporte de materia orgánica y nutrientes que se adicionan en la actividad de crianza de los peces. Por su parte, para el punto P1 la presencia de un menor impacto y perturbación debido a su lejanía de las actividades antrópica permitió evidenciar un menor aporte al GWP por parte de esta zona.

Teniendo en cuenta que Colombia es un país que cuenta con aproximadamente 30.000 humedales y que la tasa de destrucción de este tipo de ecosistemas es alta debido a la conversión a tierras agrícolas, ganaderas y cambios de uso del suelo por actividades de silvicultura, se espera que las emisiones de gases de efecto invernadero se incrementen debido a la liberación de carbono almacenado en estos entornos naturales. Contribuyendo de esta manera entre el 4 y 9 % de CO<sub>2</sub>-eq para las emisiones totales inventariadas en el país, donde se destaca el papel que desempeña los cambios drásticos de uso del suelo y las actividades de silvicultura sobre los ecosistemas (IDEAM, 2009). Esto se debe considerar, ya que en el valle geográfico del río Cauca diferentes comunidades aprovechan las zonas de inundación para llevar a cabo sus actividades productivas, por lo cual se deben plantear medidas que permitan manejo adecuado que se le debe dar a estos cuerpos de agua a la luz de los servicios ecosistémicos que prestan en la regulación del ciclo del carbono y nutrientes y su relación con el cambio climático.

## 8 CONCLUSIONES

Durante el presente estudio se observó que la generación y consumo de los GEI varió espacialmente. Lo anterior estuvo relacionado con las condiciones particulares de cada punto. Esta variación fue significativa para el metano y se presentó en menor medida para el dióxido de carbono y no se presentó variación apreciable para el óxido nítrico. Con respecto al metano se evidenció el predominio de la condición de sumidero para el punto P1 ( $-1,96 \text{ g.CH}_4.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ) con menor intervención y de fuente emisora para P2, P3 y P3A, evidenciando mayor producción en el punto P3 ( $3,08 \text{ g.CH}_4.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ), con predominio de vegetación y contaminación por vertimientos de ARD. En el caso del dióxido de carbono no se evidenció una variación espacial entre los cuatro puntos, asociado a que todos los puntos presentaban una similar disponibilidad de carbono orgánico y nutrientes introducidos por las actividades antrópicas que influyen los procesos aerobios y anaerobios de oxidación favoreciendo y limitando el consumo y producción de  $\text{CO}_2$ . Por su parte, para los flux de óxido nítrico no se evidenció una variación espacial, la cual se asocia a condiciones similares de disponibilidad de especies de nitrógeno inorgánico como sustrato para los procesos de nitrificación y denitrificación en todos los cuatro puntos.

La intervención antrópica ha influenciado el estado trófico del humedal El Madrigal. Esto se evidenció con las mediciones realizadas de los parámetros de calidad de agua tales como las concentraciones de P que oscilaron entre 0,059 y 0,072  $\text{mg P L}^{-1}$  indicando el predominio de un estado eutrófico. Adicionalmente, las relaciones existentes entre los parámetros de calidad de agua, sedimento y los GEI en todos los puntos estudiados en el humedal El Madrigal, permitieron determinar que el estado eutrófico del sistema acuático influye la dinámica de producción y consumo de GEI. De esta manera se puede concluir que un incremento en el contenido de fósforo, nitrógeno y hierro pueden afectar las emisiones de los GEI evidenciando una alteración en el normal funcionamiento de estos ecosistemas acuáticos.

Las correlaciones entre los GEI y los parámetros de calidad de agua y sedimento variaron de acuerdo a cada gas y a cada punto. Se determinó que para el metano se presentaron relaciones fuertes con el contenido de fósforo, nitrógeno y hierro para algunos de los puntos y la producción y consumo de metano. En cuanto al dióxido de carbono también se presentaron relaciones fuertes entre el fósforo, nitrógeno y hierro y la producción y consumo de este gas para los puntos de muestreo. Finalmente, para el óxido nítrico se evidenció una relación fuerte entre el contenido de nitrógeno inorgánico (nitritos y nitratos) y las emisiones obtenidas para dicho gas. Estas relaciones indican que la eutrofización influye la dinámica de los GEI en el humedal El Madrigal aunque los resultados no se replicaron en todos los puntos.

Los resultados obtenidos en este estudio evidenciaron que la intervención antrópica contribuye al estado eutrófico del ecosistema y este a su vez influye la dinámica de producción y consumo de GEI favoreciendo el incremento en la generación de estos, tal como se observó para el punto P3 y P3A que exhibían mayor intervención debido a la descarga de agua residual y a su vez presentaron un mayor aporte al GWP 70,84 y 41,4 para metano respectivamente, contribuyendo en cierta medida al porcentaje de emisiones por cambios de uso del suelo y silvicultura, demandando medidas de manejo y control que permitan mitigar el impacto frente al cambio climático.

## 9 RECOMENDACIONES

Realizar estudios que consideren algunos parámetros adicionales como la conductividad eléctrica, el nitrógeno total y carbono orgánico disuelto, con el fin de ampliar el entendimiento de la dinámica de calidad de agua del humedal y su relación con las emisiones de los GEI.

Realizar estudios que permitan explicar la interacción entre las plantas y los factores que regulan la oxidación y liberación de metano hacia la atmosfera por parte de estas y su influencia en el óxido nitroso en sistemas acuáticos, debido a que la información en el entendimiento de esta dinámica es escasa y presenta incertidumbre.

Realizar estudios que permitan conocer la dinámica diurna y nocturna en los procesos de consumo y producción de GEI para este tipo de ecosistemas en el trópico.

## 10 BIBLIOGRAFÍA

- Achnich, C., Bak, F. & Conrad, R. 1995, "Competition for electron donors among nitrate reducers, ferric iron reducers, sulfate reducers, and methanogens in anoxic paddy soil", *Biology and Fertility of Soils*, vol. 19, no. 1, pp. 65-72.
- Adams, C.A., Andrews, J.E. & Jickells, T. 2012, "Nitrous oxide and methane fluxes vs. carbon, nitrogen and phosphorous burial in new intertidal and saltmarsh sediments", *Science of the Total Environment*, vol. 434, pp. 240-251.
- Adhya, T.K., Pattnaik, P., Satpathy, S.N., Kumaraswamy, S. & Sethunathan, N. 1998, "Influence of phosphorus application on methane emission and production in flooded paddy soils", *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 30, no. 2, pp. 177-181.
- Aerts, R. & Ludwig, F. 1997, "Water-table changes and nutritional status affect trace gas emissions from laboratory columns of peatland soils", *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 29, no. 11-12, pp. 1691-1698.
- Ahlgren, I., Sorensson, F., Waara, T. & Vrede, K. 1994, "Nitrogen budgets in relation to microbial transformations in lakes", *Ambio*, vol. 23, no. 6, pp. 367-377.
- Allen, D.E., Dalal, R.C., Rennenberg, H., Meyer, R.L., Reeves, S. & Schmidt, S. 2007, "Spatial and temporal variation of nitrous oxide and methane flux between subtropical mangrove sediments and the atmosphere", *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 39, no. 2, pp. 622-631.
- APHA (2005) Standard methods for the examination of water and wastewater, Washington D.C.
- Aragon, G., Santos, J., Silva F, E. 2011. "Effects of eutrophication and *Typha domingensis* Pers on methanogenesis in tropical constructed wetland". *Acta Limnologica Brasiliensia*, vol. 23, pp. 145-153.
- Arah, J.R.M., Stephen, K.D. 1998. "A model of the processes leading to methane emission from peatland". *Atmospheric Environment*, vol 32, no. 19, pp. 3257 – 3264.
- Bellido, J.L., Peltomaa, E. & Ojala, A. 2012, "Erratum: An urban boreal lake basin as a source of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> (Environmental Pollution (2011) 159 (1649-1659))", *Environmental Pollution*, vol. 166, pp. 234.
- Beringer, J., Livesley, S.J., Randle, J. & Hutley, L.B. 2013, "Carbon dioxide fluxes dominate the greenhouse gas exchanges of a seasonal wetland in the wet-dry tropics of Northern Australia", *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 182-183, pp. 239-247.

Betancourt, P, J. M. 2014. "Variación de la emisión de gases efecto invernadero en un ecosistema de manglar del Caribe Colombiano sometido a intervención antropogénica". Universidad del Valle, Facultad de ingeniería.

Billett, M.F., Palmer, S.M., Hope, D., Deacon, C., Storeton-West, R., Hargreaves, K.J., Flechard, C. & Fowler, D. 2004, "Linking land-atmosphere-stream carbon fluxes in a lowland peatland system", *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 18, no. 1, pp. GB1024 1-12.

Billett, M.F. & Moore, T.R. 2008, "Supersaturation and evasion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in surface waters at Mer Bleue peatland, Canada", *Hydrological Processes*, vol. 22, no. 12, pp. 2044-2054.

Borrel, G., Jézéquel, D., Biderre-Petit, C., Morel-Desrosiers, N., Morel, J.-., Peyret, P., Fonty, G. & Lehours, A.-. 2011, "Production and consumption of methane in freshwater lake ecosystems", *Research in microbiology*, vol. 162, no. 9, pp. 833-847.

Boström, B., Andersen, J.A., Fleisher, S., Jansson, M., 1988, "Exchange of phosphorous across the sediment-water interface". *Hydrobiologia*, vol. 179, pp. 229-244.

Brock, T.D. ,Madigan, M. ,Martinko, J.,Parker, J. 2004. *Biología de los microorganismos*. Pearson Educación.

Canchala N, T. d. R. 2014. "Generación de gases de efecto invernadero en los sedimentos de un humedal natural eutrofizado: influencia de nutrientes (N y P)". Universidad del Valle, Facultad de ingeniería.

Castillo, R. F. 2005. Biotecnología ambiental. Editorial Tebar.

Castro, M, and Torres, V., 2015, "Gases de efecto invernadero en aguas con bajo oxígeno en el reservorio eutrófico de Prado (Colombia)", *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 39, pp. 399-407.

Chanton, J.P. and Dacey, J. W. H., 1991, "Effects of Vegetation on Methane Flux Reservoirs and Carbon Isotopic Composition", in: Sharkey, T. D., Holland, E. A. and Mooney, H. A. (eds.), *Trace Gas Emissions from Plants*, Academic Press, Inc., San Diego, Calif.

Cole, J.J., Prairie, Y.T., Caraco, N.F., McDowell, W.H., Tranvik, L.J., Striegl, R.G., Duarte, C.M., Kortelainen, P., Downing, J.A., Middelburg, J.J. & Melack, J. 2007, "Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget", *Ecosystems*, vol. 10, no. 1, pp. 171-184.

Cole, J.J., Caraco, N.F., Kling, G.W., Kratz, T.K., 1994. "Carbon dioxide supersaturation in the surface waters of lakes". *Science*, vol. 265, pp. 1568-1570.

Conrad, R. & Klose, M. 2005, "Effect of potassium phosphate fertilization on production and emission of methane and its  $^{13}\text{C}$ -stable isotope composition in rice microcosms", *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 37, no. 11, pp. 2099-2108.

Cowardin, L.M, Carter, V., Golet, F.C. y LAroe, E.T. 1979. Classification of wetland and deepwater habitats of the United States. U.S. Fish and Wildlife Service, Washintong, DC.

Ding, W., Cai, Z. and Tsuruta, H. 2005, "Plant species effects on methane emissions from freshwater marshes". *Atmospheric Environment*, vol. 39, pp. 3199-3207.

Dixon, R.K. y Krankina, O.N. 1995. Can the terrestrial biosphere be managed to conserve and sequester carbon? En: Carbon sequestration in the biosphere: Processes and products. NATO ASI Series. Series 1. Global Environmental Change, 33, 153 - 179.

Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Berntsen, T., Betts, R., Fahey, D. W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D. C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M. & Van Dorland, R. (2007) Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. . In Climate Change 2007: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change(Eds, Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M. & Miller, H. L.) Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Environmental Protection Agency (1994). Great lakes report to Congress. EPA 905-R-94 004. Disponible en: <http://www.epa.gov/glnpo/rptcong/1994/glossary.htm>

Grosse, W., Armstrong, J. & Armstrong, W. 1996, "A history of pressurised gas-flow studies in plants", *Aquatic Botany*, vol. 54, no. 2-3, pp. 87-100.

Gudaz, C., Bastviken, D., Steger, K., Premke, K., Sobek, S. & Tranvik, L. J. 2010. "Temperature controlled organic carbon mineralization in lake sediments". *Nature Letters*, vol. 466, pp. 478 – 481.

Guérin, F., Abril, G., Serça, D., Delon, C., Richard, S., Delmas, R., Tremblay, A. & Varfalvy, L. 2007, "Gas transfer velocities of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  in a tropical reservoir and its river downstream", *Journal of Marine Systems*, vol. 66, no. 1-4, pp. 161-172.

Guo, J. & Zhou, C. 2007, "Greenhouse gas emissions and mitigation measures in Chinese agroecosystems", *Agricultural and Forest Meteorology*, vol. 142, no. 2-4, pp. 270-277.

Harley, J. F. 2013. From Source to Sea: Spatial and Temporal Fluxes of the Greenhouse Gases  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  in the River Tay Catchment. Vol. PhD thesis. The University of Edinburgh, The King's Buildings, Edinburgh.

Hernández, M. E. 2010, "Suelos de humedales como sumideros de carbono y fuentes de metano", *Terra Latinoamericana*, vol. 28, no. 2, pp. 139-147.

Heyman, U., Ryding, S.-. & Forsberg, C. 1984, "Frequency distributions of water quality variables. Relationships between mean and maximum values", *Water research*, vol. 18, no. 7, pp. 787-794.

Hope, D., Palmer, S.M., Billett, M.F. & Dawson, J.J.C. 2004, "Variations in dissolved CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in a first-order stream and catchment: An investigation of soil-stream linkages", *Hydrological Processes*, vol. 18, no. 17, pp. 3255-3275.

Hudson, F. 2004. Sample Preparation and Calculations for Dissolved Gas Analysis in Water Samples Using a GC Headspace Equilibrium Technique, RSKSOP-175 Revision No. 2, Environmental Protection Agency of the U.S., <http://www.epa.gov/ne/info/testmethods/pdfs/RSKsop175v2.pdf>.

Huttunen, J.T., Hammar, T., Alm, J., Silvola, J., Martikainen, P.J. 2001a. "Greenhouse Gases in Non-Oxygenated and Artificially Oxygenated Eutrophied Lakes during Winter Stratification". *J. Environmental. Quality.*, vol. 30, no.2, pp. 387-394.

Huttunen, J.T., Alm, J., Liikanen, A., Juutinen, S., Larmola, T., Hammar, T., Silvola, J. & Martikainen, P.J. 2003, "Fluxes of methane, carbon dioxide and nitrous oxide in boreal lakes and potential anthropogenic effects on the aquatic greenhouse gas emissions", *Chemosphere*, vol. 52, no. 3, pp. 609-621.

Immirzy, C.P. y Maltby, E. 1992. "The global status of peatlands and their role in carbon cycling." Citado en: Patterson, J. 1999. Wetlands and climate change. Feasibility investigation of giving credit for conserving wetlands as carbon sinks. Wetlands International Special Publication 1, pág. 35.

Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales [IDEAM], Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial [MAVDT] & Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo [PNUD]. 2009. Inventario nacional de gases de efecto invernadero, años 2000 y 2004. Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. IDEAM, MAVDT y PNUD. Bogotá: Autores. p. 345

IPCC, 1990: Climate Change: The Intergovernmental Panel on Climate Change Scientific Assessment [Houghton, J.T., G.J. Jenkins, and J.J. Ephraums (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 364 pp

IPCC –Intergovernmental Panel on Climate Change, 1996. Climate Change 1995 - Impacts, Adaptations and mitigation of climate change: scientific technical analysis. Contribution of Working Group II to the Second Assessment Report of the IPCC. Cambridge University Press, Cambridge.

IPCC. 2001, Intergovernmental Panel on Climate Change. The Scientific Basis. Contribution of Working Group I, to the Third Assessment Report of the Cambridge, United Kingdom, New York, USA.

IPCC. 2006, Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. (Ed, Eggleston H.S., B. L., Miwa K., Ngara T. and Tanabe K.) IGES, Japan.

IPCC. 2007, The Scientific Basis. Contribution of Working Group I, II y III to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom, New York, USA, Cambridge University Press, 104.

IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.

Joabsson, A. ,Christensen, T.R.,Wallén, B. 1999. "Vascular plant controls on methane emissions from northern peatforming wetlands". *Trends in Ecology & Evolution*, vol. **14**, no. 10, pp. 385-388.

Johansson, A.E., Gustavsson, A.-., Öquist, M.G. & Svensson, B.H. 2004, "Methane emissions from a constructed wetland treating wastewater - Seasonal and spatial distribution and dependence on edaphic factors", *Water research*, vol. 38, no. 18, pp. 3960-3970.

Johansson, A. ,Klemetsson, Å.K. ,Klemetsson, L.,Svensson, B. 2003. "Nitrous oxide exchanges with the atmosphere of a constructed wetland treating wastewater". *Tellus B*, vol. **55**, no. 3, pp. 737-750.

Juutinen, S., Rantakari, M., Kortelainen, P., Huttunen, J.T., Larmola, T., Alm, J., Silvola, J. & Martikainen, P.J. 2009, "Methane dynamics in different boreal lake types", *Biogeosciences*, vol. 6, no. 2, pp. 209-223.

Karki, K. B. 2007, "Greenhouse gases, global warming and glacier ice melt in Nepal". *Journal of Agriculture and Environment*, vol. 8, pp. 1-1.

Keddy, P.A. 2010. *Wetland ecology: principles and conservation. 2, ilustrada ed.* Cambridge University Press.

Kiene, R.P. 1991. "Production and consumption of methane in aquatic Systems. In Microbial production and consumption of greenhouse gases: Methane, nitrógeno oxides and halomethanes". Edts. Rogers, J.E., Whitman, W.B. American Society of Microbiology. USA. pp 111-146.

Kling GW, Kipphut GW, Miller MC. 1991. "Arctic lakes and streams as gas conduits to the atmosphere: implications for tundra carbon budgets". *Science*, vol. **25**, pp. 298-301.

Knowles R. 1982, Denitrification. *Microbiol Rev*, vol. **46**, pp. 43-70.

Kusler, J.A. y Kentulla, M.E. 1990. Wetland creation and restoration: The status of the science. Island Press, Washington D.C

Le Mer, J. y Roger, P. 2001, "Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review", *European Journal of Soil Biology*, vol. 37, no. 1, pp. 25-50.

LAKEWATCH. 2010. Trophic State: A Waterbody's Ability To Support Plants, Fish, and Wildlife. *Universidad del Florida, Department of Fisheries and Aquatic Sciences*.

Lasso, A. P. 2010. Cámaras estáticas para la estimación de emisiones de gases de efecto invernadero en lagunas de estabilización para el tratamiento de aguas residuales domésticas. Universidad del Valle. Cali, Colombia.

Li, S. & Zhang, Q. 2014, "Partial pressure of CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> emission in a monsoon-driven hydroelectric reservoir (Danjiangkou Reservoir), China", *Ecological Engineering*, vol. 71, pp. 401-414.

Liikanen, A. 2002b. "Greenhouse Gas and Nutrient Dynamics in Lake Sediment and Water Column in Changing Environment". in: vol. 147 *Kuopio University Publications C*, Vol. Ph.D. Thesis Natural and Environmental Sciences, University Publications. Kuopio, Finland.

Liikanen, A. ,Huttunen, J.T. ,Karjalainen, S.M. ,Heikkinen, K. ,Väisänen, T.S. ,Nykänen, H.,Martikainen, P.J. 2006. "Temporal and seasonal changes in greenhouse gas emissions from a constructed wetland purifying peat mining runoff waters". *Ecological Engineering*, vol. 26, no.3, pp. 241-251.

Liu, Z. ,Dreybrodt, W.,Wang, H. 2010. "A new direction in effective accounting for the atmospheric CO<sub>2</sub> budget: Considering the combined action of carbonate dissolution, the global water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms". *Earth-Science Reviews*, vol. 99, no. (3-4), pp. 162-172.

Lopes, F., Viollier, E., Thiam, A., Michard, G., Abril, G., Groleau, A., Prévot, F., Carrias, J.-., Albéric, P. & Jézéquel, D. 2011, "Biogeochemical modelling of anaerobic vs. aerobic methane oxidation in a meromictic crater lake (Lake Pavin, France)", *Applied Geochemistry*, vol. 26, no. 12, pp. 1919-1932.

Marín-Muñoz, J.L., Hernández, M.E. & Moreno-Casasola, P. 2015, "Greenhouse gas emissions from coastal freshwater wetlands in Veracruz Mexico: Effect of plant community and seasonal dynamics", *Atmospheric Environment*, vol. 107, pp. 107-117.

Menyailo y Krasnoshchekov 2003. "Denitrification potencial and CO<sub>2</sub> emission in the Northern forest soils of the Yenisei Meridian (the Siberian IGBP Transect)". *Biology bulletin*, vol. 30, no. 3, pp. 365-370

Ministerio del Medio Ambiente-Instituto de Investigaciones de Recursos Biológicos Alexander Von Humboldt, 1999. Humedales Interiores de Colombia: Bases Técnicas para su Conservación y Uso Sostenible.

Mitsch, W.J., Gosselink, J.G. 2011. *Wetlands*. John Wiley & Sons.

Mora R. S. G., F. Gavi R. J.J. Peña C., J. Pérez M., L. Tijerina C. y H. Vaquera H. 2007. "Desnitrificación de un fertilizante de lenta liberación y urea-fosfato monoamónico aplicados a trigo

irrigado con agua residual o de pozo". *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, vol. 23, no. 1, pp. 25-33

Moreno, P.Q., Jacqueline; López, Armando. 2010. Métodos para identificar, diagnosticar y evaluar el grado de eutrofia. *Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco. CBS. Departamento El Hombre y su Ambiente.*, pp. 25 -33.

Mosier, A., Schimel, D., Valentine, D., Bronson, K. & Parton, W. 1991, "Methane and nitrous oxide fluxes in native, fertilized and cultivated grasslands", *Nature*, vol. 350, no. 6316, pp. 330-332.

Mosier A. R; J. M., Duxbury, J.R. Freney, O. Heinemeyer y K. Minami. 1998. "Nitrous oxide emissions from agricultural fields: Assesment, measurement and mitigation". *Plant and Soil*, vol. 181, pp. 95-108.

Naranjo. L.G. 1997. Humedales de Colombia. Ecosistemas amenazados. En: Sabanas, vegas y palmares. El uso del agua en la Orinoquia colombiana. Universidad Javeriana - CIPAV

Neubauer, S.C., Givler, K., Valentine, S.K., Megonigal, J.P., 2005. "Seasonal patterns and plant mediated controls of subsurface wetland biogeochemistry". *Ecology*, vol. 86, pp. 3334-3344.

Nicholls, R.J. ,Wong, P.P. ,Burkett, V.R. ,Codignotto, J.O. ,Hay, J.E. ,McLean, R.F. ,Ragoonaden, S.,Woodroffe, C.D. 2007. Coastal systems and low-lying areas. *Climate Change 2007: Impacts, Adaptation and Vulnerability. Contribution of Working Group II to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press.

Ortiz-Llorente, M.J. & Alvarez-Cobelas, M. 2012, "Comparison of biogenic methane emissions from unmanaged estuaries, lakes, oceans, rivers and wetlands", *Atmospheric Environment*, vol. 59, pp. 328-337.

Palma-Silva, C., Marinho, C.C., Albertoni, E.F., Giacomini, I.B., Figueiredo Barros, M.P., Furlanetto, L.M., Trindade, C.R.T. & Esteves, F.D.A. 2013, "Methane emissions in two small shallow neotropical lakes: The role of temperature and trophic level", *Atmospheric Environment*, vol. 81, pp. 373-379.

Pantoja, C. I., Peña, E. J. Giraldo L, A. 2013, "Efecto de la productividad primaria y biomasa del fitoplancton sobre la emisión de CO<sub>2</sub> en la Laguna de Sonso, Valle del Cauca". Universidad del Valle, Facultad de ciencias naturales y exactas.

Parra, R., Grover, A. M., Afnan, A.A. 2010. Estimación de factores de emisión de gases de efecto invernadero en una planta de tratamiento de aguas residuales. Instituto de Investigación y Desarrollo de Procesos Químicos (IIDEPROQ). Universidad Mayor de San Andrés. *Revista Boliviana de Química*.

Purvaja, R. & Ramesh, R. 2001, "Natural and anthropogenic methane emission from coastal wetlands of South India". *Environmental Management*, vol. 27, pp. 547-557.

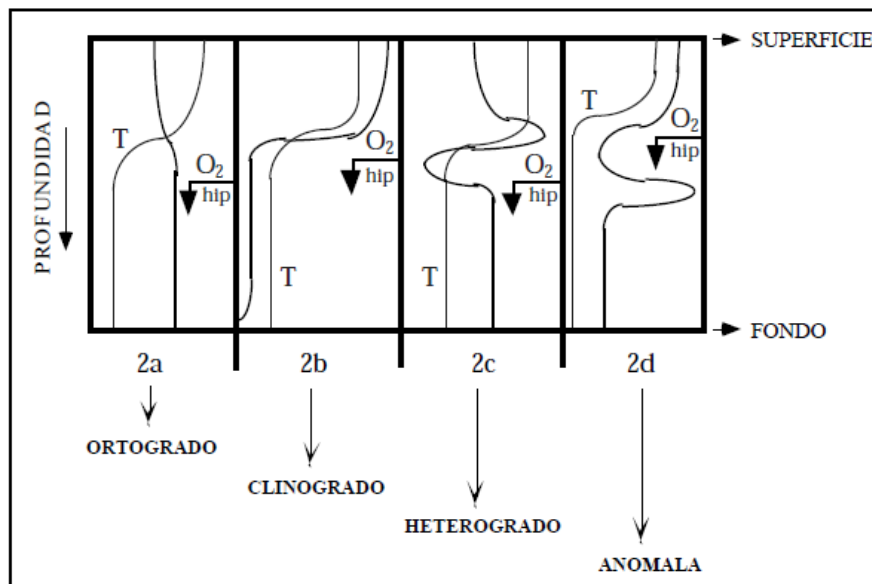
- Rich J. J. y D. D. Myrold. 2004. "Community composition and activities of detritifying bacteria from adjacent agricultural soil, riparian soil, and creek sediment in Oregon, USA". *Soil Biology & Biochemistry*, vol. 36, pp. 1431-1441.
- Reddy, K.R., DeLaune, R.D., 2008. *Biogeochemistry of Wetlands: Science and Applications*. CRC Press, Boca Raton, Florida, p. 774.
- Roden, E.E., Wetzel, R.G., 2003. "Competition between Fe(III)-reducing and methanogenic bacteria for acetate in iron-rich freshwater sediments". *Microbial Ecology*, vol. 45, pp. 252-258.
- Sahagian, D. y Melack, J. (Compiladores.) 1998. Global wetland distribution and functional characterization: Trace gases and the hydrologic cycle. IGBP report 46, 92 págs
- Sha, C., Mitsch, W.J., Mander, Ü., Lu, J., Batson, J., Zhang, L. & He, W. 2011, "Methane emissions from freshwater riverine wetlands", *Ecological Engineering*, vol. 37, no. 1, pp. 16-24.
- Sanabria, J., Sánchez, J. 2009. Metabolismos microbianos involucrados en procesos avanzados para la remoción de Nitrógeno, una revisión prospectiva. *Revista Colombiana de Biotecnología*, vol. 11, pp. 114-124.
- Schrier-Uijl, A.P., Veraart, A.J., Leffelaar, P.A., Berendse, F. & Veenendaal, E.M. 2011, "Release of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> from lakes and drainage ditches in temperate wetlands", *Biogeochemistry*, vol. 102, no. 1, pp. 265-279.
- Serediak, N.A., Prepas, E.E., Putz, G.J. 2014. 11.8 - Eutrophication of Freshwater Systems. in: *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, (Eds.) H.D. Holland, K.K. Turekian, Elsevier. Oxford, pp. 305-323.
- Silva, J. P., Ruiz, J. L., Peña, M. R., Lubberding, H. and Gijzen, H. 2012, "Influence of photoperiod on carbon dioxide and methane emissions from two pilot-scale stabilization ponds". *Water Science & Technology*, vol. 66, pp. 1930-1940.
- Silva, J.P., Lasso, A., Lubberding, H.J., Peña, M.R. & Gijzen, H.J. 2015, "Biases in greenhouse gases static chambers measurements in stabilization ponds: Comparison of flux estimation using linear and non-linear models", *Atmospheric Environment*, vol. 109, pp. 130-138.
- Smith, T. M. y R. L. Smith. 2007. *Ecología*. 6a Ed. Pearson Addison Wesley. Madrid, España. 776 pp
- Song, C., Yang, G., Liu, D. & Mao, R. 2012, "Phosphorus availability as a primary constraint on methane emission from a freshwater wetland", *Atmospheric Environment*, vol. 59, pp. 202-206.
- Stadmark, J. & Leonardson, L. 2005, "Emissions of greenhouse gases from ponds constructed for nitrogen removal", *Ecological Engineering*, vol. 25, no. 5, pp. 542-551.

- Stolk, P. C., Hendriks, R. F. A., Jacobs, C. M. J., Duyzer, J., Moors, E. J., Van Groenigen, J.W., Kroon, P. S., Schrier-Uijl, A. P., Veenendaal, E. M., and Kabat, P. 2011, "Simulation of daily N<sub>2</sub>O emissions from managed peat soils", *Vadose Zone J.*, vol. 10, pp. 156–168.
- Strom, L., Lamppa, A., Christensen, T.R. 2007. "Greenhouse gas emissions from a constructed wetland in southern Sweden". *Wetlands Ecology and Management*, vol. 15, no.1, pp. 43-50.
- Sun, Q.-., Shi, K., Damerell, P., Whitham, C., Yu, G.-. & Zou, C.-. 2013, "Carbon dioxide and methane fluxes: Seasonal dynamics from inland riparian ecosystems, northeast China", *Science of the Total Environment*, vol. 465, pp. 48-55.
- Sutton-Grier, A.E. & Megonigal, J.P. 2011, "Plant species traits regulate methane production in freshwater wetland soils", *Soil Biology and Biochemistry*, vol. 43, no. 2, pp. 413-420.
- Takaya N., M.A. B. Catalan-Sakairi, Y. Sakaguchi, I. Kato, Z. Zhou y H. Shoun. 2003. "Aerobic denitrifying bacteria that procede low levels of nitrous oxide". *Applied and Enviromental Microbiology*, vol. 69, no. 6, pp. 3152-3157.
- Tallec, G. I., Garnier, J., Billen, G. and Gousailles, M. 2008, "Nitrous oxide emissions from denitrifying activated sludge of urban wastewater treatment plants, under anoxia and low oxygenation". *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 2200-2209.
- Teiter, S., Mander, Ü. 2005. "Emission of N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> from constructed wetlands for wastewater treatment and from riparian buffer zones". *Ecological Engineering*, vol. 25, no. 5, pp. 528-541.
- Thiere, G., Stadmark, J., Weisner, S.E. 2011. "Nitrogen retention versus methane emission: Environmental benefits and risks of large-scale wetland creation". *Ecological Engineering*, vol. 37, no. 1, pp. 6-15.
- Tremblay, A., Lambert, M., Gagnon, L. 2004. "Do hydroelectric reservoirs emit greenhouse gases?". *Environmental Management*, vol. 33, no. 1, pp S509-S517.
- UNESCO. 1996. Water Quality Assessments, (Ed.) L.R. Unido.
- Walter, K., M.E. Edwards, G. Grosse, S. A. Zimov and F.S. Chapin. 2007. "Thermokarst lakes as a source of atmospheric CH<sub>4</sub> during the last deglaciation. *Science*, vol. 318, no. 5850, pp. 633-636.
- Wang, S.L, Liu, C.Q., Yeager, K.M., Wan, C.J., Li, J., Tao, F.X., Lue, Y.C., Liu, F., Fan, C.X. 2009. "The spatial distribution and emission of nitrous oxide in a large eutrophic lake in eastern China: Anthropogenic effects". *Science of the Total Environment*, vol. 407, pp. 3330-3337.
- Wang, S, Yeager, K.M., Wan, G., Liu, C., Tao, F., Fan, C. 2010. "Short-term field observations of nitrous oxide saturations in lake Taihu, China: The need for high temporal resolution studies". *Journal of Environmental Quality*, vol. 39, pp. 1858-1863.

- Watson A.J. 1995. Are upwelling zones sources or sinks of CO<sub>2</sub>? En: Upwelling in the oceans: Modern processes and ancient records (C.P. Summerhayes, K.C. Emeis, M.V. Angel, R.L. Smith y B. Zeitzschel, Eds.). Wiley pp. 321-336.
- Weiping, H., Jørgensen, S.E., Fabing, Z., Yonggen, C., Zhixin, H. & Longyuan, Y. 2011, "A model on the carbon cycling in Lake Taihu, China", *Ecological Modelling*, vol. 222, no. 16, pp. 2973-2991.
- Wetzel, R.G. 2001. *Limnology: lake and river ecosystems. third ed.* academic Press.
- Whalen, S.C. 2005 "Biogeochemistry of methane exchange between natural wetlands and the atmosphere". *Environmental Engineering Science*, vol. 22, no. 1, pp. 73-92.
- Wilson, J. O., Crill, P. M., Bartlett, B. B., Sebacher, D. L., Harriss, R. C. and Sass, R. L. 1989, "Seasonal Variation of Methane Emissions from a Temperate Swamp", *Biogeochemistry*, vol. 8, pp. 55-71.
- Wrage, N. ,Velthof, G.L. ,van Beusichem, M.L.,Oenema, O. 2001. "Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide". *Soil Biology and Biochemistry*, vol. **33**, no. (12-13), pp. 1723-1732.
- Wu, J., Zhang, J., Jia, W., Xie, H., Gu, R. R., Li, C. and Gao, B. 2009, "Impact of COD/N ratio on nitrous oxide emission from microcosm wetlands and their performance in removing nitrogen from wastewater". *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 2910-2917.
- Xing, Y., Xie, P., Yang, H., Ni, L., Wang, Y. & Rong, K. 2005, "Methane and carbon dioxide fluxes from a shallow hypereutrophic subtropical Lake in China", *Atmospheric Environment*, vol. 39, no. 30, pp. 5532-5540.

## ANEXOS

### ANEXO 1. Perfiles de distribución de oxígeno en cuerpos de agua estratificados.



\* Modificada de Horne y Goldman (1994).  
T=temperatura; O<sub>2</sub>=oxígeno; hip=hipolimnio

Fuente: Adaptada de Wetzel (2001).