

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

**Estudio físico y químico de suelos agrícolas para la estimación
del nivel de salinización en el sector bajo de San Pedro de Lloc**

Tesis para optar el Título de Licenciado en Química, que presenta el bachiller:

Adolfo Bruno Marchese Morales

ASESORA: Dra. Nadia Rosa Gamboa Fuentes

Lima, agosto de 2015

RESUMEN

El fenómeno de la salinización del suelo afecta el adecuado crecimiento de las plantas y es una de las principales causas de degradación del suelo (FAO, 2007). Se estima que 397 millones de hectáreas de cultivos en el mundo (3,1 %) presentaron un exceso de sales en el año 2005 (Setia *et al.*, 2013). Se observa este impacto principalmente en zonas con climas áridos y semi-áridos debido a: mayor evaporación de agua, aumento del nivel freático, agua de riego salinizada y malas prácticas agrícolas, como el uso excesivo de fertilizantes y quema del cultivo residual (Alva *et al.*, 1976).

Los suelos agrícolas son el recurso más escaso del país. Los cultivos de San Pedro de Lloc se ubican en la costa norte peruana y son una importante fuente de la producción nacional de arroz, azúcar, maíz, etc. (Quispe, 2009; Vinelli, 2012). La información actual sobre salinización en el distrito se encuentra desactualizada y no profundizada.

En el presente trabajo de investigación se estudió la salinización que afrontan los suelos destinados a cultivos agrícolas en dicha localidad. El estudio comprendió la implementación y validación de metodologías de análisis físicos (textura, densidad aparente, humedad) y químicos (potencial de hidrógeno, conductividad eléctrica, carbono inorgánico, sodio, potasio, calcio, magnesio, materia orgánica, carbono inorgánico, relación C/N, cloruros, sulfatos y nitratos). Se diseñó un programa de monitoreo para suelos en la localidad considerando la ubicación y frecuencia de estaciones de muestreo representativas y la información previa generada por los investigadores de la PUCP. Luego, se aplicaron dichas metodologías validadas para el análisis de las muestras de suelo y agua colectadas en campo y se realizó el análisis estadístico de los resultados.

Se encontraron suelos desde ligeramente a extremadamente salinos con pH en el rango de 7,5 – 8,5. Los suelos sódicos con relación de adsorción de sodio (SAR) elevada corresponden a 45 % de los suelos del área de estudio. Poseen capacidad de retención de agua mediana a baja ya que la textura arenosa es la predominante. El porcentaje de materia orgánica es variable, pero disponible para las especies vegetales. La concentración de sulfatos y nitratos es elevada por el uso excesivo de fertilizantes. Se concluye que los suelos del distrito de San Pedro de Lloc están atravesando un serio proceso de salinización y sodificación debido a las malas prácticas agrícolas.

FACULTAD DE
CIENCIAS E
INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

TÍTULO : Estudio físico y químico de suelos agrícolas para la estimación del nivel de salinización en el sector bajo de San Pedro de Lloc.

ÁREA : Química Ambiental

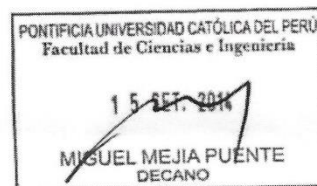
ASESOR : Dra. Nadia Gamboa Fuentes

ALUMNO : Adolfo Bruno Marchese Morales

CÓDIGO : 2010.0041.412

FECHA : 12 de septiembre de 2014

NUMERO : 202



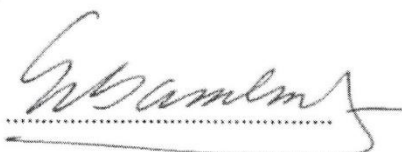
DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:

Los suelos agrícolas son el recurso más escaso del país. Se estima que el 40 % de los suelos agrícolas costeros están sufriendo salinización. Este proceso se observa principalmente en climas áridos y semi-áridos, propios de ambientes costeros, debido a mayor evaporación de agua con consecuente concentración de sales en la superficie, alto nivel freático, agua de riego salinizada y malas prácticas agrícolas como el uso excesivo de fertilizantes o quema del cultivo residual luego de la campaña agrícola. Los suelos salinos afectan el adecuado crecimiento de las plantas y son una de las principales causas de degradación del suelo.

La producción agrícola en San Pedro de Lloc es muy importante a nivel nacional. La información actual sobre salinización en este distrito está desactualizada y no profundizada. En los últimos años, las grandes obras de riego construidas han generado impactos ambientales aún no plenamente identificados. Por ello, se hace necesario este diagnóstico que contribuirá con futuras propuestas de gestión ambiental o productiva. El estudio comprenderá la implementación y validación de metodologías de análisis físicos y químicos así como el diseño de un programa de monitoreo para suelos. Se analizarán muestras representativas de suelo y agua de riego. Finalmente, se realizará análisis estadístico y espacialización de resultados para la determinación de SAR.

Máximo: 100 páginas

FIRMA DEL ASESOR: _____



FIRMA DEL COORDINADOR: _____




AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme salud y fuerzas y encaminarme en esta nueva experiencia en mi vida: la investigación académica.

A mi madre por ser mi apoyo incondicional durante los meses de elaboración de este trabajo. A mi padre por haberme motivado a seguir este camino y hacer lo que realmente me gusta y disfruto.

A la Dra. Nadia Gamboa Fuentes y al Dr. Carlos Tavares Corrêa por haber confiado en mí esta importante tarea y por su completa disposición a recibir y absolver mis dudas. Además, por permitirme ser parte del proyecto de investigación bienal “Evaluación del estado de salinización de los suelos agrícolas en San Pedro de Lloc, La Libertad, Perú” (Proyecto DGI bienal 2013-0097) desarrollado por GRIDES.

A la Dirección de Gestión de la Investigación de la PUCP por haberme otorgado el premio del Programa de Apoyo a la Iniciación en la Investigación para el presente trabajo.

A la Dra. Patricia Gonzales por enseñarme a identificar y corregir mis momentos de desconcentración en los estudios y trabajo. Además, por descubrir mi talento literario a lo largo de los cursos.

A mis compañeros de laboratorio Cecilia Corcuera, Carmen Álvarez, Lesly Lagos, Katusca Yakabi, Rolando Sánchez, Renzo Matienzo, José Satoshi Flores y Michael Klug, por todos los geniales momentos compartidos en la experiencia de trabajo interdisciplinario.

A Katusca Yakabi por apoyarme en la elaboración de mapas y en mis inicios en el mundo de los sistemas de información geográfica.

A Cecilia Corcuera por el apoyo en el trabajo de campo en el mes de agosto de 2013. A Carmen Álvarez y José Satoshi Flores por el apoyo en el trabajo de campo en el mes de agosto de 2014.

A Luis Ayala y Erick Mendoza, por el apoyo en la parte experimental de este trabajo durante los meses de julio y agosto de 2013. A Jhonatan Arízaga por el apoyo en la parte experimental durante los meses de julio a setiembre de 2014 y enero y febrero de 2015.

A la Dra. Betty Galarreta y a la Lic. Jenny Álvarez, por sus consejos y asesoría durante la validación de metodologías para el análisis de suelo.

A la comisión organizadora del VI Coloquio de Estudiantes de Geografía y Medio Ambiente de la PUCP, por darme la oportunidad de presentar este trabajo en la modalidad de ponencia.

A la comisión organizadora del 31° Congreso Latinoamericano de Química y a su contraparte en el XX Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo, por darme la oportunidad de presentar este trabajo en la modalidad de póster.

Al laboratorio de investigación del Dr. Maynard Kong, por el préstamo del turbidímetro digital para el monitoreo de la calidad de la solución suelo.

A Francisco Huamán, Víctor Arévalo, Nicolás Astoquilca, Gilmer Barrantes y Humberto Martínez por el apoyo logístico para desarrollar el presente trabajo.

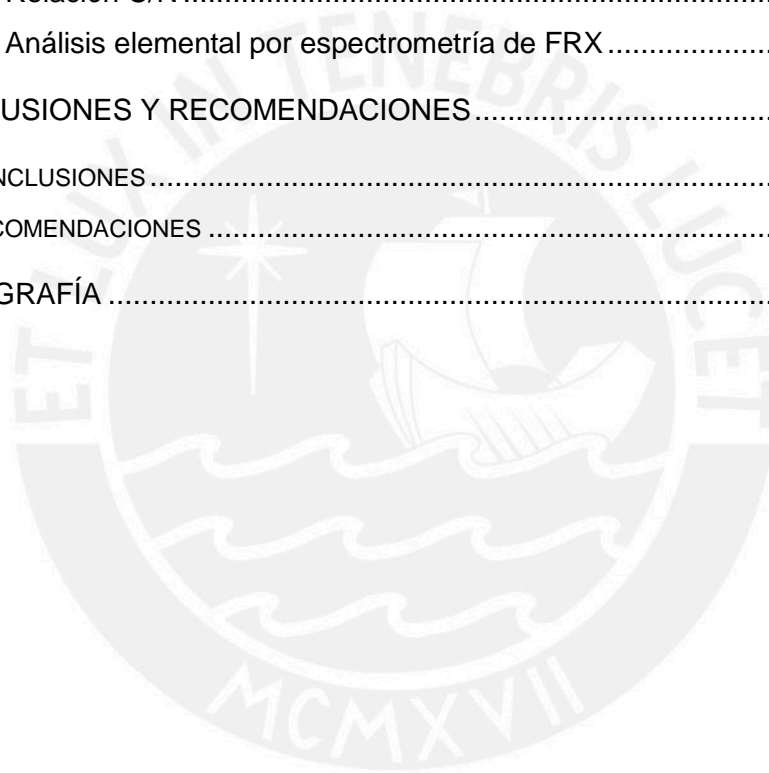
ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EL SUELO	1
1.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL SUELO.....	1
1.2.1. Propiedades físicas	1
1.2.1.1. Textura	1
1.2.1.2. Densidad aparente.....	2
1.2.1.3. Humedad	3
1.2.2. Propiedades químicas	3
1.2.2.1. Conductividad eléctrica.....	3
1.2.2.2. Potencial de hidrógeno (pH)	4
1.2.2.3. Metales	5
1.2.2.4. Materia orgánica	6
1.2.2.5. Carbono inorgánico.....	6
1.2.2.6. Aniones.....	6
1.2.2.7. Relación C/N.....	7
1.3. SALINIZACIÓN DE SUELOS.....	7
1.3.1. Suelos salinos	7
1.3.2. Origen de las sales solubles en el suelo.....	8
1.3.3. Efectos en los cultivos debido a los suelos salinos.....	9
1.3.4. Tolerancia de cultivos frente a suelos salinos.....	10
1.3.5. Calidad del agua de riego.....	10
1.3.6. Influencia de la salinización en las propiedades fisicoquímicas	11
1.3.7. Suelos sódicos	12
1.4. ÁREA DE ESTUDIO.....	12
1.4.1. Ubicación	12
1.4.2. Características climáticas.....	14
1.4.3. Geomorfología.....	14
1.4.4. Recursos hídricos.....	14
1.4.5. Actividades económicas	15
1.4.6. Antecedentes de estudios de salinización	15
1.5. SISTEMAS DE INFORMACIÓN GEOGRÁFICA	17
1.6. VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS	17
1.7. JUSTIFICACIÓN	20
1.8. OBJETIVOS.....	22

OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
2.1. EQUIPOS E INSTRUMENTOS	23
2.2. MÉTODOS	25
2.3. DISEÑO DE MUESTREO	27
2.3.1. Ubicación	27
2.3.2. Profundidad.....	27
2.3.3. Número de muestras.....	27
2.3.4. Frecuencia	28
2.4. ESTACIONES DE MUESTREO.....	30
2.5. TOMA DE MUESTRAS	36
2.6. VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS.....	38
2.6.1. Textura.....	38
2.6.2. Validación de la preparación de la solución suelo	40
2.6.3. Conductividad eléctrica	42
2.6.4. Potencial de hidrógeno.....	42
2.6.5. Metales disponibles.....	43
2.6.6. Sulfatos y nitratos.....	45
2.7. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	47
2.8. ANÁLISIS FÍSICOS DE LAS MUESTRAS DE SUELO	48
2.8.1. Determinación de textura	48
2.8.2. Determinación de humedad.....	48
2.9. ANÁLISIS QUÍMICOS DE LAS MUESTRAS DE SUELO	48
2.9.1. Determinación de conductividad eléctrica y de potencial de hidrógeno	48
2.9.2. Determinación de materia orgánica.....	49
2.9.3. Determinación de carbono inorgánico	49
2.9.4. Determinación de sodio, potasio y magnesio	49
2.9.5. Determinación de calcio	49
2.9.6. Determinación de cloruros.....	50
2.9.7. Determinación de sulfatos y nitratos.....	50
2.9.8. Análisis elemental por espectrometría de FRX.....	51
2.9.9. Determinación de la relación C/N	51
2.10. ANÁLISIS QUÍMICOS DE LAS MUESTRAS DE AGUA	51
2.10.1. Determinación de conductividad eléctrica, pH y turbidez.....	51
2.10.2. Determinación de parámetros químicos de agua.....	51
2.11. ANÁLISIS ESTADÍSTICO Y GEOGRÁFICO DE DATOS	52

2.12. LAVADO DE MATERIAL	52
2.13. DISPOSICIÓN DE RESIDUOS	53
3. RESULTADOS	54
3.1. VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS	54
3.1.1. Textura	54
3.1.2. Conductividad eléctrica y extracciones	55
3.1.3. Potencial de hidrógeno	60
3.1.4. Metales disponibles	61
3.1.5. Sulfatos y nitratos	65
3.2. ANÁLISIS FÍSICOS DE SUELO	67
3.2.1. Textura	67
3.2.2. Densidad aparente y humedad	68
3.3. ANÁLISIS QUÍMICOS DE SUELOS	68
3.3.1. Conductividad eléctrica y potencial de hidrógeno	68
3.3.2. Metales disponibles	69
3.3.3. Relación de adsorción de sodio	69
3.3.4. Materia orgánica y carbono inorgánico	70
3.3.5. Cloruros, sulfatos y nitratos disponibles	71
3.3.6. Análisis elemental C/N	71
3.3.7. Análisis elemental por FRX	72
3.4. ANÁLISIS QUÍMICOS DE AGUA	73
3.5. CORRELACIÓN ENTRE PARÁMETROS DE SUELO	73
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	75
4.1. VALIDACIÓN DE METODOLOGÍAS ANALÍTICAS	75
4.1.1. Textura	75
4.1.2. Validación de extracciones acuosas y conductividad eléctrica	77
4.1.3. Validación del método para potencial de hidrógeno	78
4.1.4. Pruebas preliminares del análisis de calcio y magnesio	78
4.1.5. Validación del método de análisis de sodio	79
4.1.6. Validación del método de análisis de potasio	80
4.1.7. Validación del método de análisis de calcio	81
4.1.8. Validación del método de análisis de magnesio	82
4.1.9. Validación del análisis de sulfatos y nitratos	83
4.1.10. Comentarios finales	84
4.2. ANÁLISIS FÍSICOS DE SUELOS	84

4.2.1. Textura	84
4.2.2. Densidad aparente	86
4.2.3. Humedad.....	86
4.3. ANÁLISIS QUÍMICOS DE SUELOS	87
4.3.1. Conductividad eléctrica y salinización	87
4.3.2. Potencial de hidrógeno.....	91
4.3.3. Metales disponibles y SAR	92
4.3.4. Materia orgánica y carbono inorgánico.....	94
4.3.5. Cloruros.....	95
4.3.6. Sulfatos y nitratos.....	96
4.3.7. Relación C/N	99
4.3.8. Análisis elemental por espectrometría de FRX.....	99
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	100
5.1. CONCLUSIONES.....	100
5.2. RECOMENDACIONES	101
6. BIBLIOGRAFÍA	103



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Triángulo de clases texturales	2
Figura 2. Mapa de ubicación del área de estudio	13
Figura 3. Esquema de jerarquías de métodos analíticos	17
Figura 4. Esquema metodológico del trabajo de investigación	26
Figura 5. Mapa de estaciones de muestreo	29
Figura 6. Vista de la Estación 1	31
Figura 7. Cultivo de tomatillo	31
Figura 8. Vista de la Estación 2 (izquierda) y toma de muestra (derecha)	31
Figura 9. Grama salada en el suelo.....	31
Figura 10. Ramas en la toma de muestra.....	31
Figura 11. Vista de la Estación 4.....	32
Figura 12. Arbustos de la Estación 4.....	32
Figura 13. Vista de la Estación 5.....	32
Figura 14. Bajo perfil del suelo	32
Figura 15. Vista de la Estación 6.....	32
Figura 16. Suelo compactado con ramas	32
Figura 17. Vista de la Estación 7	33
Figura 18. Restos de cultivo quemado	33
Figura 19. Grama salada en la estación	33
Figura 20. Plantas halófilas en suelo.....	33
Figura 21. Vista de la Estación 9.....	33
Figura 22. Cultivo de quinua.....	33
Figura 23. Vista de la Estación 10.....	34
Figura 24. Perfil de la estación 10	34
Figura 25. Vista de la Estación 11	34
Figura 26. Ganado pastando la zona	34

Figura 27. Vista de la Estación 12.....	34
Figura 28. Perfil de la Estación 12.....	34
Figura 29. Vista de la Estación 13.....	35
Figura 30. Vegetación del suelo.....	35
Figura 31. Cultivo de maíz.....	35
Figura 32. Parcela en descanso.....	35
Figura 33. Vista de la bocatoma.....	35
Figura 34. Toma de muestra.....	35
Figura 35. Desembocadura del río.....	36
Figura 36. Puente sobre desembocadura.....	36
Figura 37. Desembocadura del río (izquierda), desechos al lado del río (derecha).....	36
Figura 38. Toma de muestras en estaciones de muestreo.....	37
Figura 39. Determinación de densidad aparente <i>in situ</i> (izquierda) y pesaje del suelo seco del cilindro metálico en el laboratorio (derecha).....	38
Figura 40. Método del hidrómetro.....	39
Figura 41. Turbidímetro digital (izquierda) y solución suelo final (derecha).....	41
Figura 42. Medición de conductividad eléctrica (izquierda) y conductímetro y pH-metro portátiles empleados para el análisis (derecha).....	42
Figura 43. Formación del complejo inicial en la estandarización del EDTA (izquierda) y titulaciones de las muestras dosificadas (derecha).....	44
Figura 44. Preparación de muestras de suelo.....	47
Figura 45. Ejemplo de una curva de sedimentación.....	54
Figura 46. Curvas de calibración de sodio.....	61
Figura 47. Curvas de calibración de sulfatos y nitratos.....	65
Figura 48. Espectros UV-VIS sin tratamiento (arriba) y con tratamiento (abajo).....	66
Figura 49. Espectro de fluorescencia de rayos X de una muestra de suelo.....	72
Figura 50. Comparación de fracciones finas de suelo.....	84
Figura 51. Comparación del grado de salinización.....	88
Figura 52. Comparación de la relación de adsorción de sodio.....	92

Figura 53. Comparación entre los porcentajes de materia orgánica94

Figura 54. Comparación de la concentración de cloruros95

Figura 55. Comparación de la concentración de nitratos96

Figura 59. Comparación de la concentración de sulfatos97



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de la conductividad eléctrica en niveles de salinización	3
Tabla 2. Clasificación de potenciales de hidrógeno (Porta et al., 2003).....	4
Tabla 3. Rangos óptimos y tolerables de potencial de hidrógeno según especie	5
Tabla 4. Sales solubles presentes en suelos salinos (Porta <i>et al.</i> , 2003).....	11
Tabla 5. Clasificación de suelos salinos y sódicos (Jahnsen, 2013)	12
Tabla 6. Evolución del grado de salinización de los suelos del valle de Jequetepeque	16
Tabla 7. Grado de salinización en San Pedro de Lloc en el año 2013.....	16
Tabla 8. Reactivos empleados en el trabajo de laboratorio	24
Tabla 9. Métodos de análisis empleados.....	25
Tabla 10. Coordenadas geográficas y altitud de estaciones de muestreo	30
Tabla 11. Distribución de tiempos en el método de la pipeta (Ríos, 2013)	40
Tabla 12. Distribución de soluciones y metales para muestras dosificadas	44
Tabla 13. Distribución de soluciones y analitos para muestras dosificadas	46
Tabla 14. Resultados de la validación de textura	54
Tabla 15. Resultados del ensayo del tiempo de sedimentación de la arena.....	55
Tabla 16. Comparación de proporciones de extracción suelo/agua m/v	55
Tabla 17. Monitoreo por conductividad eléctrica del número de filtraciones	55
Tabla 18. Análisis por estadística descriptiva de los datos de extracción	56
Tabla 19. ANOVA de un factor para evaluar los métodos de extracción.....	56
Tabla 20. Prueba t para muestras independientes, proporciones de extracción 1:3 y 1:5.....	57
Tabla 21. Monitoreo de la variación de conductividad eléctrica	58
Tabla 22. Análisis por estadística descriptiva de los datos de centrifugación	59
Tabla 23. ANOVA de un factor para los datos de centrifugación	59
Tabla 24. Prueba t para la proporción de extracción 1:1 con y sin centrifugación.....	59
Tabla 25. Análisis por estadística descriptiva de los resultados de pH	60

Tabla 26. ANOVA de un factor para los resultados de pH.....	60
Tabla 27. Ecuación de la recta de las curvas de calibración para los metales.....	61
Tabla 28. Resultados de la validación para el análisis de metales disponibles.....	62
Tabla 29. Análisis de varianza univariante para análisis de Na	62
Tabla 30. Resultados de estadísticos descriptivos para la ANOVA de sodio.....	63
Tabla 31. Resultados de la ANOVA de un factor para sodio	63
Tabla 32. Resultados del análisis estadístico para la validación de metales disponibles.....	64
Tabla 33. Resultados de la validación del análisis de sulfatos y nitratos	65
Tabla 34. Parámetros estadísticos para validación del análisis de sulfatos y nitratos..	67
Tabla 35. Resultados de la determinación de textura	67
Tabla 36. Resultados de la determinación de densidad aparente y humedad	68
Tabla 37. Resultados de la determinación de CE y pH.....	68
Tabla 38. Resultados de la determinación de metales disponibles.....	69
Tabla 39. Resultados de la determinación de la relación de adsorción de sodio	70
Tabla 40. Resultados de la determinación de materia orgánica y carbono inorgánico.	70
Tabla 41. Resultados de la determinación de cloruros, sulfatos y nitratos disponibles	71
Tabla 42. Resultados de la determinación de la relación C/N.....	71
Tabla 43. Resultados de la determinación de FRX en las muestras de suelo.....	72
Tabla 44. Resultados de análisis químicos de agua	73
Tabla 45. Correlación entre los parámetros de suelo	74
Tabla 46. Porcentaje de error de la suma de fracciones y la masa inicial.....	76

ABREVIATURAS

AAS	espectrofotometría de absorción atómica
ANOVA	análisis de varianza
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAM	metabolismo del ácido crasuláceo
CE	conductividad eléctrica
CRM	material certificado de referencia
DA	densidad aparente
DGI	Dirección de Gestión de la Investigación de la PUCP
EPP	equipo de protección personal
FAO	Food and Agriculture Organization
GPS	sistema de posicionamiento global
IGN	Instituto Geográfico Nacional
INDECOPI	Instituto Nacional de Defensa de la Competencia y de la Protección de la Propiedad Intelectual
INEI	Instituto Nacional de Estadística e Informática
MINAG	Ministerio de Agricultura y Riego
MINAM	Ministerio del Ambiente
MINEDU	Ministerio de Educación
MO	materia orgánica
m.s.n.m.	metros sobre el nivel del mar
MTC	Ministerio de Transportes y Comunicaciones
NTP	Norma Técnica Peruana
NTU	nephelometric turbidity unit (unidad de turbidez nefelométrica)
ONERN	Oficina Nacional de Evaluación de Recursos Naturales
p.a.	para análisis
pH	potencial de hidrógeno
PUCP	Pontificia Universidad Católica del Perú
SAR	relación de adsorción de sodio
SIG	sistema de información geográfica
SM	Standard Methods
RMN	resonancia magnética nuclear
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
USDA	United States Department of Agriculture
UTM	Universal Transversal de Mercator
UV-VIS	espectrofotometría ultravioleta-visible

1. INTRODUCCIÓN

1.1. El suelo

El suelo está constituido por capas dominadas por dos tipos de fracciones: mineral y orgánica. En la fracción mineral se encuentra el material producto del proceso de meteorización física y química de la roca madre, como la arena, el limo y la arcilla. La fracción orgánica es dinámica puesto que los organismos vivos intervienen para hacer posible el crecimiento de las plantas. (Cobertera, 1993)

Ambas fracciones evolucionan según diversos factores durante el proceso de edafogénesis: clima, relieve, biota, material parental, tiempo, influencia antropogénica, etc. Así se compone el recurso más importante para la agricultura y uno de los más importantes a nivel mundial por la generación de productos. El suelo que presente un equilibrio entre ambas fracciones será fértil. (Cobertera, 1993; Zavaleta, 1992)

Sin embargo, el suelo está sujeto a diversos impactos ambientales que alteran su fertilidad: riego excesivo (con aguas superficiales o subterráneas), contaminación atmosférica, empleo inadecuado y excesivo de fertilizantes y plaguicidas, etc. Los procesos de degradación del suelo tales como: la erosión, pérdidas de fertilidad o de horizontes, salinización, sodificación, etc., se aceleran como consecuencia de ello. En el presente trabajo de investigación se explorarán las propiedades fisicoquímicas del suelo y su relación con el fenómeno de salinización, los tipos de salinización de suelos y el uso de sistemas de información geográfica (SIG) para el tratamiento y determinación de variables físicas y químicas.

1.2. Propiedades fisicoquímicas del suelo

1.2.1. Propiedades físicas

1.2.1.1. Textura

Es la composición granulométrica de las partículas en el suelo: una fracción gruesa cuyo diámetro es mayor que 2 mm (canto y grava) y una fracción fina cuyo diámetro es menor que 2 mm (arena, limo y arcilla). La fracción gruesa se compone de rocas ígneas o sedimentarias que han sufrido un proceso de meteorización incompleto mientras que la fracción fina se compone de partículas cuya meteorización ya está completa. (Porta *et al.*, 2003)

La determinación de textura solo considera la fracción fina y se realiza por ubicación de los porcentajes de arena, limo y arcilla en el triángulo de clases texturales de la USDA (figura 1). En el triángulo se identifican tres tipos de textura general: arenosa, limosa y arcillosa. Los suelos de textura arenosa permiten un adecuado drenaje y la movilización de los iones en el perfil del suelo. Los suelos de textura arcillosa tienen como principal característica la inhibición momentánea de la infiltración de agua, es decir, el agua de riego es absorbida por las arcillas (formándose una esfera de solvatación) y esto impide que el agua se filtre. Los suelos de textura limosa son el equilibrio entre estos dos extremos (aluviales). (Cobertera, 1993; Fox, 2013)

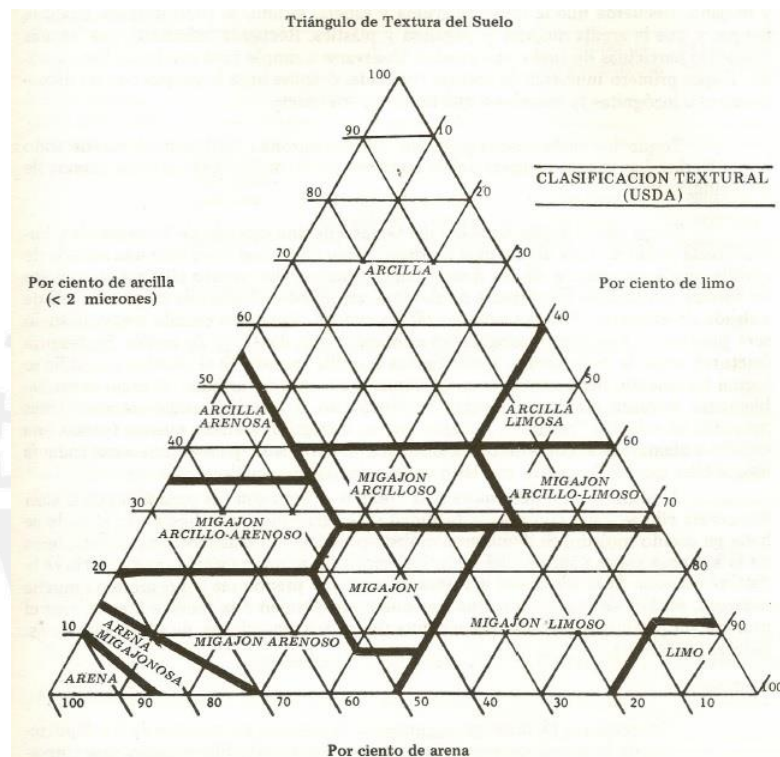


Figura 1. Triángulo de clases texturales (USDA, 1991)

1.2.1.2. Densidad aparente

Es la relación entre la masa de suelo seco a 105 °C y el volumen que ocupa considerando los espacios porosos. A mayor porosidad, la densidad aparente disminuye y viceversa. Por lo general, varía entre 1 y 2 g/cm³ y aumenta con la profundidad. Es un indicador directo de la estructura del suelo y su grado de compactación. (Zavaleta, 1992)

1.2.1.3. Humedad

Es la cantidad de agua retenida por el suelo. Su adecuada circulación logra que el suelo sea fértil y que no haya lavado de sales minerales (hidrólisis) excesivo. Se clasifica en: higroscópica (unida a las arcillas, las cuales se hinchan por esferas de solvatación), capilar (tensión superficial) y gravitacional (infiltración a través de los poros). La humedad gravimétrica obtenida en el laboratorio se refiere a la capacidad de campo, es decir, a la retención de agua capilar e higroscópica. (Cobertera, 1993)

1.2.2. Propiedades químicas

1.2.2.1. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica (CE) es la capacidad de los iones de la solución suelo de conducir la electricidad. Los iones en solución son los que están disponibles o son asimilables para las plantas. En esta solución se pueden encontrar distintos metales, aniones y coloides; estos últimos debido a las propiedades eléctricas de las arcillas, las cuales presentan interacciones electrostáticas en la superficie. Un suelo salino posee una conductividad eléctrica mayor a 4 dS/m en la pasta saturada y mayor a 2 dS/m en el extracto de saturación. (Cobertera, 1993; Zavaleta, 1992; Hazelton y Murphy, 2007)

La tabla 1 clasifica la conductividad eléctrica según los tipos de suelos salinos y su efecto en las plantas. Los suelos no salinos poseen una CE menor a 2 dS/m y los cultivos poseen un desarrollo adecuado. Sin embargo, en los suelos con CE entre 2 y 16 dS/m, el desarrollo vegetal se ve afectado por la presencia de sales y cada especie posee distinta tolerancia. En los suelos con CE mayor a 16 dS/m no es posible el desarrollo vegetal, a excepción de plantas muy tolerantes a estas condiciones. (Hazelton y Murphy, 2007)

Tabla 1. Clasificación de la conductividad eléctrica en niveles de salinización
(Hazelton y Murphy, 2007)

CE (dS/m)	Clase de suelo	Efecto en las plantas
< 2	No salino	No significativo
2 – 4	Poco salino	Cultivos sensibles afectados
4 – 8	Moderadamente salino	La mayoría afectadas
8 – 16	Altamente salino	Solo crecen cultivos tolerantes
> 16	Extremadamente salino	Solo crecen cultivos muy tolerantes

1.2.2.2. Potencial de hidrógeno (pH)

Es el grado de acidez o basicidad de la solución suelo, expresado en el negativo del logaritmo decimal de la actividad del ion hidronio. La actividad es un parámetro físico-químico igual a la concentración del ion multiplicado por su coeficiente de actividad. Este coeficiente depende de la fuerza iónica del medio, señalado por la ley de Debye-Hückel. A mayor fuerza iónica, mayor es la disociación de algunos iones debido al aumento de carga de la atmósfera iónica.

Un caso particular ocurre cuando la fuerza iónica tiende a cero debido a que la concentración del ion en la solución es muy baja (solución diluida). Sin embargo, en los suelos salinos no ocurre este caso ideal puesto que la concentración de los iones en solución es elevada. (Harris, 2003)

En el suelo, existen buffers naturales como los iones bicarbonato y fosfato; estos actúan neutralizando a algunos iones que ingresan en la solución suelo de manera que el pH no sufre cambios drásticos. En la tabla 2 se aprecia la clasificación y posibles condiciones en cada rango de pH. Si bien alcalino y básico son sinónimos químicamente, en edafología se les diferencia con la connotación de que alcalino es una tendencia a mayor basicidad. El rango óptimo de fertilidad se da con pH entre 5,5 y 7,5 debido a la máxima disponibilidad de macronutrientes y algunos metales como Fe, Al y Mn que son requeridos en pequeñas cantidades por las plantas. A pH básico se da la presencia de alcalinidad y metales nocivos para el suelo (como Na).

Tabla 2. Clasificación de potenciales de hidrógeno (Porta et al., 2003)

Rango de pH	Clasificación del suelo	Posibles condiciones
< 4,5	Extremadamente ácido	Desfavorables
4,5 – 5,0	Muy fuertemente ácido	Toxicidad por Al(III) y Mn(II)
5,1 – 5,5	Fuertemente ácido	Exceso de metales pesados; deficiencia de Ca, K, N, Mg, P, S Escasa actividad bacteriana
5,6 – 6,0	Medianamente ácido	Adecuado
6,1 – 6,5	Ligeramente ácido	Alta disponibilidad de nutrientes
6,6 – 7,3	Neutro	Mínima toxicidad
7,4 – 7,8	Medianamente básico	Suelos con presencia de CaCO ₃
7,9 – 8,4	Básico	Poca disponibilidad de P y B Deficiencia de metales pesados
8,5 – 9,0	Ligeramente alcalino	Suelos con presencia de MgCO ₃
9,1 – 10,0	Alcalino	Presencia de Na ₂ CO ₃ (intercambio)
> 10,0	Fuertemente alcalino	Elevado Na intercambiable Movilidad de P como Na ₃ PO ₄ Poca actividad microbiana

Las especies vegetales que se cultivan en el sector bajo de San Pedro de Lloc son el arroz (campaña agrícola principal), algodón, caña de azúcar, maíz y tomate (campaña agrícola complementaria) y ajo y cebolla (campaña agrícola chica). Estas plantas poseen sus propios rangos de pH favorables para su crecimiento (tabla 3). Sin embargo, debido a las adaptaciones de las plantas, algunas pueden tolerar rangos de pH más amplios. Por ejemplo, el arroz crece óptimamente con pH de 5 a 7, pero puede tolerar condiciones de pH entre 4 y 8.

Tabla 3. Rangos óptimos y tolerables de potencial de hidrógeno según especie
(Porta *et al.*, 2003; Agrobanco, 2012)

Cultivo	Rango de pH óptimo	Máxima tolerancia de pH
Algodón	5,2 – 6,0	4,8 – 7,5
Ajo	6,0 – 7,0	No existe dato reportado
Arroz	5,0 – 7,0	4,0 – 8,0
Caña de azúcar	6,0 – 7,5	4,5 – 8,5
Cebolla	6,0 – 6,7	No existe dato reportado
Maíz	5,5 – 7,0	5,0 – 8,0
Tomate	6,0 – 6,7	6,0 – 8,2
Quinoa	6,5 – 8,0	4,5 – 9,0

1.2.2.3. Metales

El sodio es el catión potencialmente intercambiable por interacción electrostática con aniones y arcillas en el suelo. El catión Na^+ se puede intercambiar por Ca^{2+} o Mg^{2+} . A este fenómeno se le conoce como sodificación del suelo. El exceso de sodio es tóxico para algunas plantas e impide su crecimiento. (Porta *et al.*, 2003)

El potasio se encuentra en forma insoluble en los distintos minerales primarios del regolito: feldespatos y micas. Gracias a diversos procesos irreversibles de meteorización química pasa a una forma libre en la solución suelo y se hace disponible para la nutrición de las plantas. El potasio interviene en la etapa de fotosíntesis y es un buen activador de enzimas. Se puede encontrar además en la materia orgánica y en algunos fertilizantes. Una alta concentración de calcio es signo de una deficiencia de potasio, mayormente en suelos arenosos. (Cobertera, 1993)

El calcio es un metal alcalinotérreo muy abundante en los suelos neutros y básicos. Interviene en la estabilización de las arcillas mediante interacciones electrostáticas

favoreciendo una buena estructura del suelo. Se puede encontrar en la solución suelo en forma libre y también en la roca madre como CaCO_3 . El calcio es un antagonista de la asimilación de algunos iones pesados, de esta manera estimula el desarrollo de las plantas al evitar la toxicidad de estos. (Cobertera, 1993)

El magnesio presenta un comportamiento similar al calcio, con la diferencia de que acentúa la basicidad del suelo por la formación de MgCO_3 a partir de los minerales secundarios. Interviene en muchos procesos enzimáticos y biológicos. (Cobertera, 1993)

1.2.2.4. Materia orgánica

La materia orgánica (MO) en el suelo está compuesta por una fracción de plantas marchitas, humus, hojas secas, tallos rotos, microorganismos, lombrices, fertilizantes naturales, tejidos muertos, etc. La descomposición de MO se inicia con la deposición y la formación del horizonte O del perfil de suelo. Luego, se acumula y descompone por acción microbiana y se libera CO_2 a la atmósfera. Se estima que el carbono orgánico liberado es 4 veces el de la propia vegetación terrestre. La MO es importante porque ayuda a proteger el suelo de la erosión natural y mejora su productividad ya que brinda fertilidad física, química y biológica. (Almorox *et al.*, 2010)

1.2.2.5. Carbono inorgánico

El carbono inorgánico en el suelo puede estar en forma de bicarbonatos o carbonatos y tiene como origen la roca madre. Una acumulación de carbonatos se distingue por la aparición de manchas blancas dispersas. El equilibrio $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ es un buffer natural y ayuda al suelo a estabilizar el pH ante cambios drásticos. (Porta *et al.*, 2003)

1.2.2.6. Aniones

El ión cloruro está asociado a la presencia de Na en ambientes muy cercanos a la costa. Es el contraión adecuado para Na y K y, en menor medida, para Ca y Mg, por lo que participa en el lavado de sales y en la solución suelo. (Cobertera, 1993)

El azufre disponible se encuentra en forma de sulfato (SO_4^{2-}) adsorbido a los coloides. La incidencia del azufre total se da en la roca madre, SO_2 atmosférico y en los fertilizantes o abonos. La concentración de azufre asimilable es aproximadamente

proporcional a la cantidad de fertilizantes añadidos. Por otro lado, es fácilmente reducible por acción bacteriana a ion sulfuro (S^{2-}) no asimilable. (Cobertera, 1993)

El nitrógeno disponible en el suelo se encuentra en forma de iones NH_4^+ y NO_3^- (su forma más oxidada). También se puede encontrar nitrógeno orgánico en las plantas. La pérdida de nitrógeno se da por un proceso de desnitrificación por el cual el nitrógeno se reduce y fuga a la atmósfera. El proceso inverso (nitrificación) se da gracias a microorganismos como las bacterias del tipo *Clostridium* que enriquecen el nitrógeno orgánico a pH neutro. (Cobertera, 1993)

1.2.2.7. Relación C/N

Es la relación entre los contenidos totales de C y N presentes en la materia orgánica. Si la relación C/N es menor a 25, el nitrógeno está biodisponible y la descomposición de la MO es sencilla y rápida. Si la relación C/N es mayor a 25, el nitrógeno no está disponible y la descomposición es difícil. Esto último se debe a que algunos microorganismos pueden consumir este nitrógeno en lugar de fijarlo en el suelo. (Hazelton y Murphy, 2007; Porta *et al.*, 2003)

1.3. Salinización de suelos

1.3.1. Suelos salinos

La salinización de los suelos es un tipo de degradación por incremento de la concentración de las sales debido a factores como: excesiva evaporación de agua en zonas áridas (propios de ambientes costeros), lixiviación de minerales por exceso de lavado, aumento del nivel de la napa freática, inadecuado sistema de drenaje, riego inadecuado y con agua salinizada, etc. (Alva *et al.*, 1976; Cepeda, 1991) En consecuencia, en el cultivo aparece sintomatología como la disminución de la producción, quemaduras en las hojas, muerte de las plantas antes de la cosecha, grama salada, etc. (Porta *et al.*, 2003)

Se estima que 397 millones de hectáreas (3,1 %) de cultivos en el mundo presentaron exceso de sales solubles en el año 2005 (Setia *et al.*, 2013). Este exceso de sales no sólo afecta a las plantas sino también a las actividades enzimática y microbiológica (Pan *et al.*, 2013).

El fenómeno se puede explicar, en primer lugar, mediante los distintos factores de formación del suelo. En cultivos donde el material parental es rico en sales hay una mayor tendencia a la evaporación, concentración y translocación de estas sales, en especial si las precipitaciones son escasas. La salinización aumenta con la cercanía al litoral. (Amezketá, 2006)

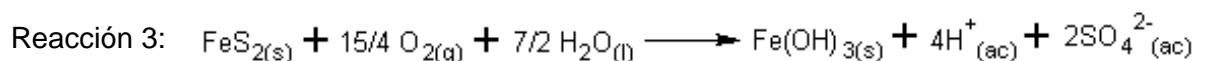
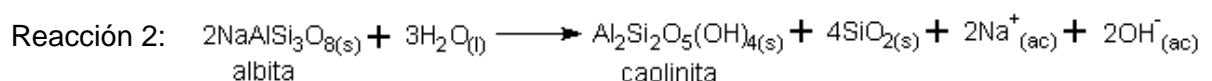
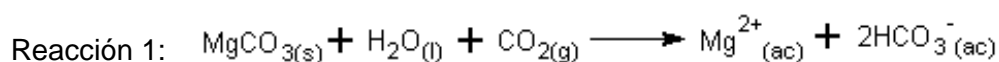
1.3.2. Origen de las sales solubles en el suelo

El origen de las sales solubles en el suelo se debe principalmente a factores litológicos, geomorfológicos, hidrológicos, climáticos y antropológicos. Al estudiar el ciclo biogeoquímico de cada elemento se podrá identificar su procedencia y camino a través de estos factores. (Porta *et al.*, 2003)

Existe una clasificación más rigurosa (Porta *et al.*, 2003) agrupada en cinco ciclos de sales:

a) *Ciclos continentales*: Es la movilización constante de las sales debido a diversos ciclos de movilización y acumulación de cloruros, sulfatos y bicarbonatos con sus respectivos contra-iones. Se debe a factores climáticos (como la ubicación en zonas áridas) y geomorfológicos (con la aparición de laderas).

Las sales obtenidas en la meteorización de las rocas constituyen un tipo de sales liberadas en estos ciclos. Se debe principalmente a la hidrólisis en condiciones adecuadas de una serie de minerales. Pueden ocurrir reacciones con formación de sales solubles (reacción 1), insolubles (reacción 2) o redox (reacción 3). Sin embargo, en suelos de climas áridos ocurre una excesiva evaporación de agua lo cual impide el constante lavado y la meteorización química de la roca.



Otro tipo de liberación de sales es debido a la movilización a distancia de origen. Esto se ve favorecido con los procesos de erosión del suelo, los cuales mueven las capas superficiales por acción eólica o antropogénica y transporta el material. (Inbar y Llerena, 2000)

b) *Ciclos marinos*: Los suelos cercanos a la costa poseen una alta acumulación de NaCl. Procede del agua subterránea salina debido al alto nivel freático y su cercanía al perfil del suelo (ascensión capilar) o por medio del viento que transporta las sales marinas en forma de aerosoles.

c) *Ciclos deltaicos*: La alta fertilidad de las deltas se ve afectada por interacción del agua marina, napa freática y agua de riego, pudiendo caer en la salinización.

d) *Ciclos artesianos*: Es la ascensión del agua subterránea desde niveles freáticos muy profundos. El suelo puede presentar fracturas en su estructura, lo cual da lugar a la acumulación del agua de lavado. Esto explica el fenómeno de salinización en zonas de considerable altitud.

e) *Ciclos antropogénicos*: Es la principal causa de la aceleración del proceso de salinización. Se debe a las malas prácticas de los agricultores como el uso excesivo de fertilizantes, el riego por inundación descontrolado o con agua contaminada o la quema del cultivo residual luego de culminada la campaña agrícola. Por otro lado, se incluye también a los fenómenos de lluvia ácida u otras condiciones atmosféricas causadas por la actividad industrial sin un adecuado plan de gestión de residuos.

1.3.3. Efectos en los cultivos debido a los suelos salinos

En el fenómeno de salinización se dan dos tipos de efectos: osmóticos y de iones específicos. Los efectos osmóticos se refieren a la disminución de la ósmosis en la superficie y la concentración excesiva de las sales. Es decir, se inhibe el crecimiento de las plantas y puede ocurrir que ellas mismas liberen agua al suelo para forzar un equilibrio osmótico lo que termina marchitándolas (plasmólisis). (Porta *et al.*, 2003)

El efecto del ión específico consiste en el aumento de algunos iones, producto del proceso de excesivo lavado, que pueden resultar tóxicos para las plantas: disminución

en la absorción de nutrientes, inhibición enzimática, etc. (Porta *et al.*, 2003) Por ejemplo, el sodio o el hidronio pueden intercambiarse por calcio o magnesio y así generar toxicidad por sodificación o acidificación.

1.3.4. Tolerancia de cultivos frente a suelos salinos

Existen plantas que resisten tales condiciones adversas y toleran la presencia de algunos cationes y aniones selectivamente. Por ejemplo, los cultivos de espinaca y algodón toleran suelos salinos mientras que el arroz, cebolla y trigo solo lo hacen moderadamente (Fox, 2013); por otro lado, los cultivos de caña de azúcar son sensibles y no germinan (Jahnsen, 2013). Las plantas realizan un gasto energético extra para poder adaptarse a estos medios: reducen plasmólisis y absorben agua a costa de esta energía (Ortiz *et al.*, 2007).

Las plantas han sido clasificadas en función a su adaptación frente a los suelos salinos: halófilas (sí se adaptan) y no halófilas. Las plantas halófilas suelen aparecer cuando los suelos son salinos y los cultivos se encuentran en descanso o abandono. La principal ventaja del crecimiento de estas especies es su facilidad para absorber las sales y disminuir el nivel de salinización de las parcelas de cultivo. Esto, sin duda, constituye un buen fitorremediador natural. (Porta *et al.*, 2003)

Existen especies que aparecen conforme se eleva la napa freática. Así, las plantas de los géneros *Thypho-Schoenoplectetum* aparecen en niveles freáticos superficiales y los géneros *Senecio-Lygeetum* cuando el nivel freático es muy profundo (Porta *et al.*, 2003). Es altamente recomendable no arar el terreno tan pronto en el periodo de descanso para no impedir el crecimiento de estas plantas bastante beneficiosas.

1.3.5. Calidad del agua de riego

Es el análisis fisicoquímico de muestras de agua de alguna de las redes hídricas que irrigan los cultivos. Se evalúan los mismos parámetros y propiedades del suelo en estudio como son: CE, pH, Na, K, Ca, Mg, SAR, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, MO, etc. (Porta *et al.*, 2003) Estos parámetros se incluyen en la Ley N° 29338 de Recursos Hídricos; en la clase III correspondiente al agua de riego.

También se suelen recolectar datos estadísticos respecto al sistema de drenaje, método de riego, clima, etc., para contrastar y medir la variación de estas propiedades antes, durante y después de haber sido empleadas para los cultivos agrícolas. Con todos los datos en conjunto se podrá realizar un diagnóstico más adecuado de las causas específicas del fenómeno de salinización.

1.3.6. Influencia de la salinización en las propiedades fisicoquímicas

La salinización por agua de riego de bajo contenido de sales tiene como consecuencia el daño a la estructura del suelo. Los coloides entran en dispersión y los poros disminuyen en cantidad. De esta manera, la infiltración de agua se ve alterada y disminuye la permeabilidad.

Las consecuencias en las propiedades del suelo son aumento de la DA, baja humedad y estructura inadecuada y pobre. Un suelo salino se caracteriza por presentar una CE mayor que 4 dS/m y un pH mayor que 8,5 en la pasta saturada. La SAR puede verse alterada y haber poca disponibilidad de nutrientes (N, P y K) (Fox, 2013).

Las sales solubles varían dependiendo del tipo de anión y catión asociado. En la tabla 4 se muestra su toxicidad en las plantas. Los carbonatos y bicarbonatos de sodio poseen una alta toxicidad debido a degradación por alcalinidad y sodificación. Un exceso de fertilizantes se refleja en un aumento de las concentraciones de sulfatos y fosfatos disponibles. Sin embargo, esta medida es referencial puesto que la acción bacteriana podría alterar estos resultados por reducción de estas especies.

Tabla 4. Sales solubles presentes en suelos salinos (Porta *et al.*, 2003)

Especie	Presencia en suelos salinos	Solubilidad (g/L)	Toxicidad para las plantas
Cloruros			
sodio	Común	264	Alta
magnesio	Común	353	Muy alta
calcio	Rara	400 – 500	Mediana
potasio	Baja	> 500	Baja
Sulfatos			
sodio	Común	f (t)	Mediana
magnesio	Común	262	Muy alta
potasio	Baja	> 500	Baja
Carbonato de sodio	Solo en suelos sódicos	178	Muy alta
Bicarbonato de sodio	Solo en suelos sódicos	262	Muy alta

f(t): La solubilidad es función de la temperatura

1.3.7. Suelos sódicos

El Na^+ se intercambia por algunos cationes como Ca^{2+} y Mg^{2+} generando un desequilibrio en la estructura del suelo y en la estabilización de las arcillas. Surge en particular cuando el suelo es salino. El sodio dispersa las arcillas y disuelve la MO, lo cual daña severamente la estructura del suelo y lo vuelve duro e inestable para el crecimiento de las plantas. (Porta *et al.*, 2003)

Con la finalidad de determinar el grado de sodificación del suelo se introduce la variable de relación de adsorción de sodio (SAR), la cual es la relación entre las concentraciones de sodio, calcio y magnesio disponibles como se define en la ecuación 1. (Abrol *et al.*, 1988)

$$\text{Ecuación 1: } \text{SAR} = \frac{[\text{Na}^+]}{\sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{2}}}$$

La unidad de concentración para cada metal en la ecuación 1 es mmol/L. Si bien no todos los suelos sódicos son salinos, existe una cierta relación entre ambos términos lo cual se refleja en la tabla 5.

Tabla 5. Clasificación de suelos salinos y sódicos (Jahnsen, 2013)

CE (dS/m)	SAR	pH	Clase
> 4	< 15	< 8,5	Salinos
> 4	> 15	> 8,5	Salinos-sódicos
< 4	> 15	> 8,5	Sódicos

1.4. Área de estudio

1.4.1. Ubicación

El distrito de San Pedro de Lloc está ubicado en el suroeste de la provincia de Pacasmayo, región de La Libertad, a 43 m.s.n.m. El área se encuentra entre 7° 25' 55" Latitud Sur y 79° 30' 15" Longitud Oeste. Según el censo del 2007, cuenta con una población de 16149 habitantes y una extensión de 69842 km² (figura 2). La principal actividad económica es la agricultura. Existe un predominio de cultivos de arroz que representan 70% del total. (Vinelli, 2012)



Laboratorio de Química Ambiental	
Estudio químico de la salinización de suelos agrícolas en el distrito de San Pedro de Lloc	
Mapa del área de estudio	
Elaborado por: Adolfo Marchese Morales	Fecha: julio de 2014
Revisado por: Dr. Carlos Tavares Corrêa	
Fuente: IGN, MINEDU, MINAM, MTC, Google Earth	



Ubicación General

Figura 2. Mapa de ubicación del área de estudio

1.4.2. Características climáticas

Las estaciones meteorológicas del distrito de San Pedro de Lloc se encuentran actualmente abandonadas desde el año 1983 y los datos meteorológicos provienen de esta fecha (Senamhi, 2015). El clima es árido y medianamente árido. Las temperaturas mínimas y máximas en promedio son 13 y 25 °C respectivamente. Las precipitaciones son escasas (menos de 200 mm al año) y ocurren en la sierra mas no en el área de estudio. Por otro lado, existe una fuerte evaporación de agua a lo largo del día en el área de estudio. Existen factores climatológicos que podrían eventualmente intensificarlas o disminuirlas como el Fenómeno del Niño o el Fenómeno de la Niña respectivamente. Los vientos durante el día siguen una dirección de sur a norte a 19,8 km/h en promedio, pero invierten su dirección de norte a sur durante la noche. (Ministerio de Energía y Minas, 2008; Municipalidad Provincial de Pacasmayo, 2010)

1.4.3. Geomorfología

El valle del río Jequetepeque comprende diversas macromorfoestructuras. Se han observado planicies aluviales (aproximadamente 42 % del terreno) y el resto conformado por dunas, zonas eriazas, zonas montañosas, huacas, etc. Ambos grupos están formados por material grueso proveniente de diversos ciclos de sedimentación, acompañado de una fuerte actividad eólica que ha desplazado la arena. Debido a este factor se ha observado cierta erosión conservándose los materiales finos del suelo. (MINAG, 2011) Las características antes mencionadas en el área de estudio se agrupan en el litoral. (ONERN, 1988)

1.4.4. Recursos hídricos

La red hídrica nace en el canal de riego (bocatoma) de la margen izquierda del río Jequetepeque, se conduce hacia las parcelas de cultivos y desemboca en los drenes de los balnearios Santa Elena y El Milagro (figura 2). Para la producción agrícola se emplea agua administrada por la Junta de Usuarios del sub-distrito de riego regulado Jequetepeque. Esta se encarga de abastecer agua a los cultivos agrícolas mediante la planificación y posterior control anual. La Junta se ampara en la Ley 29338 de Recursos Hídricos. Sin embargo, existe la problemática de que en algunos años el agua no llega a tiempo a los cultivos; tarda hasta dos meses desde el inicio de cada

campana y esto perjudica la producción. (Junta de Usuarios Regulado Jequetepeque, 2011)

Los recursos hídricos en el distrito de San Pedro de Lloc se clasifican en tres proporciones según su uso: 67,63 % para el uso agrícola y doméstico (regulado en la Junta de Usuarios), 27,46 % potencialmente apto para otros usos y 4,91 % no apta para algún uso. (Quispe, 2009)

1.4.5. Actividades económicas

En las parcelas de cultivo se produce arroz, caña de azúcar, maíz, cebolla, ajo, palta, etc. El cultivo principal y que distingue esta zona agrícola es el arroz. Las condiciones para su producción son: climas áridos o semi-áridos, altitud menor a 2500 m.s.n.m., temperaturas entre 24 y 29 °C, textura con predominio de arcillas, pH entre 5 y 8 y caudal de riego de 12 000 a 18 000 L/hm². El riego del arroz es por inundación y el agua empleada proviene de la cuenca baja del río Jequetepeque, aguas abajo de la represa de Gallito Ciego. (Hazelton y Murphy, 2007; Vinelli, 2012)

La campaña principal del arroz se realiza entre setiembre y abril. También se realizan dos campañas secundarias de febrero a julio (complementaria) y de abril a agosto (chica) con cultivos de menor importancia que el arroz (maíz amarillo, ajo, cebolla, etc.). (Fox, 2013; Vinelli, 2012)

1.4.6. Antecedentes de estudios de salinización

La información sobre salinización en el área de estudio proviene de dos fuentes: de estudios de las décadas del 60, 70 y 80 y de estudios del año 2013. En la tabla 6 se muestra la información obtenida a fines de la década del 60 comparada con aquella de los 80. En la tabla 7 se muestra la información levantada por un estudio para el sector bajo del distrito en el año 2013.

En la tabla 6 se observa que la evolución en los porcentajes de áreas afectadas por salinización ha ido en aumento desde la década del 60 hasta la del 80. Un importante porcentaje de este aumento se debe al fenómeno de sodificación: 10,3 % de los cultivos del área de estudio eran sódicos en 1986. En la tabla 7, se observa que las áreas extremadamente salinas se han mantenido en el área de estudio.

Tabla 6. Evolución del grado de salinización de los suelos del valle de Jequetepeque (ONERN, 1988)

Situación	Grado de afectación	Clasificación de suelos	Salzgitter, 1969		Puiggros, 1984		ONERN, 1986	
			hm ²	%	hm ²	%	hm ²	%
Suelos normales	Sin problemas	Suelos no salinos	34 766	73,5	37 663	80,6	33 840	71,5
Suelos afectados	Salinos	Ligeramente salinos	5 622	11,9	1 909	4,1	6 760	14,3
		Moderadamente salinos	3 388	7,2	3 211	6,9	1 030	2,2
		Fuertemente salinos	3 524	7,4	3 950	8,4	810	1,7
	Salinos - sódicos	Ligeramente salinos	--	--	--	--	440	0,9
		Moderadamente salinos	--	--	--	--	2 000	4,2
		Fuertemente salinos	--	--	--	--	2 420	5,2
Total		Área afectada total	12 534	26,5	9 070	19,4	13 460	28,5
		Área total del valle	47 300	100	46 733	100	47 300	100

Legenda: --, no se dispone de la información.

Tabla 7. Grado de salinización en San Pedro de Lloc en el año 2013 (Adaptado de Fox, 2013)

Estación	Coordenadas UTM Zona 17		Conductividad eléctrica (dS/m)	Clasificación
	Este	Norte		
1	657489	9176265	0,87	No salino
2	658398	9175533	20,84	Extremadamente salino
3	660045	9174799	1,53	No salino
4	660420	9173738	95,85	Extremadamente salino
5	663383	9173362	1,69	No salino
6	660048	9177871	1,04	No salino
7	661978	9176705	0,46	No salino
8	663622	9175621	0,45	No salino
9	661779	9178557	1,78	No salino
10	663899	9177947	0,53	No salino
11	663152	9179983	3,15	Ligeramente salino
12	665823	9178908	2,33	Ligeramente salino
13	663477	9181287	0,73	No salino
14	664751	9180314	4,32	Moderadamente salino
15	664546	9179750	2,78	Ligeramente salino
16	665898	9182499	0,95	No salino

1.5. Sistemas de información geográfica

La cartografía es empleada por la edafología para la representación espacial de las distintas propiedades del suelo, así como también la interpolación espacial para su proyección en zonas aledañas. Esto no solo facilita el análisis espacio-temporal sino que ayuda a contextualizar más fácilmente el fenómeno de salinización según la variación de factores como altitud, redes hídricas, avance de arena (eluviación), etc. Instituciones especializadas como FAO o UNESCO elaboran distintos mapas de salinización de suelos en el mundo. (Jahnsen, 2013)

1.6. Validación de métodos analíticos

La química analítica es la rama de la química encargada de identificar, validar y optimizar métodos establecidos para nuevos tipos de muestra o matrices (Skoog *et al.*, 2005). Los métodos analíticos pueden dividirse en cuatro jerarquías: técnica, método, procedimiento y protocolo. Una técnica es un principio físico o químico empleado para realizar ciertas operaciones a un analito (por ejemplo: espectrofotometría de absorción atómica). Un método es una serie de pasos donde se emplean las técnicas para detectar al analito en una matriz específica (por ejemplo: detección de cobre en minerales extraídos). Un procedimiento es la combinación entre técnica y método para algún tipo de muestra (por ejemplo: método ASTM o NTP para determinar cobre en minerales). Finalmente, un protocolo es la serie de pasos comprendida en el procedimiento pero tomados como válidos para cierto grupo de laboratorios. En la figura 3 se observan las jerarquías de los métodos analíticos. (Flores, 2011)

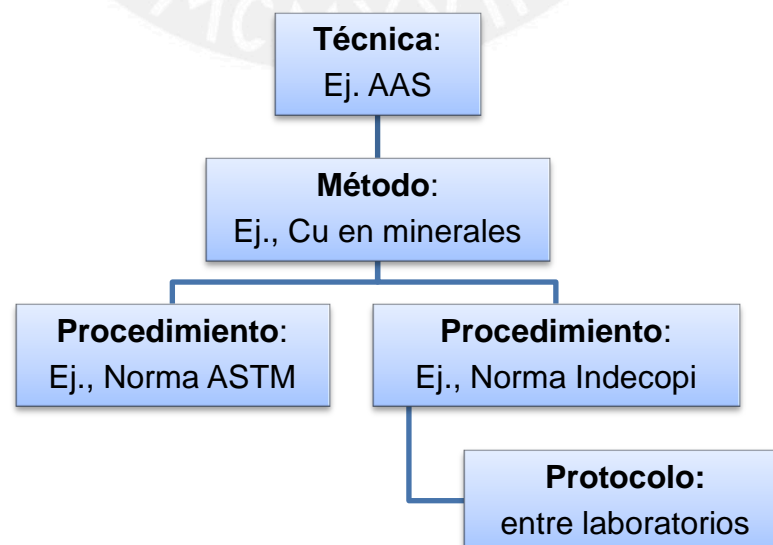


Figura 3. Esquema de jerarquías de métodos analíticos (Adaptado de Flores, 2011)

Un método analítico consiste en una serie de pasos estandarizados en los que se somete una muestra a diversas etapas de tratamiento o análisis directo para determinar la identidad y/o la concentración de un analito de interés. Los pasos generales consisten en la toma de muestra, recepción en el laboratorio, preparación de muestra, tratamiento de la misma y el ensayo analítico. Posteriormente, se realiza el análisis de los resultados y la determinación del analito (Taverniers *et al.*, 2004). Sin embargo, existe la pregunta: ¿realmente el método cumple con los requerimientos para una correcta determinación del analito en una determinada muestra? Esta pregunta es la que responde el proceso de validación de métodos analíticos.

El proceso de validación de métodos analíticos se trata de la exploración de una serie de parámetros y criterios dentro de los cuales se establece si un método es fiable para cierto tipo de muestra. Dentro de ellos se identifican los potenciales errores experimentales, incertidumbres, rangos lineales, etc., empleando herramientas estadísticas y muestras dosificadas en el laboratorio. Así, se encontrará la mejor estimación de la concentración real a través de ciertos intervalos de confianza mediante criterios físicos, químicos y estadísticos. (Flores, 2011)

Entre los criterios para la validación de métodos analíticos (Bretnall y Clarke, 2011; Skoog *et al.*, 2005; Taverniers *et al.*, 2004) se tiene:

Precisión (σ): Es la cercanía de las mediciones realizadas para una muestra (x_i) mediante mediciones independientes (n) con las mismas condiciones de ensayo. Se califica con tres sub-parámetros: repetibilidad (con el mismo analista), intermedia (en el mismo laboratorio por diferentes analistas) y reproducibilidad (en diferentes laboratorios).

Ecuación 2:

$$\sigma = \frac{|x_i - \bar{x}|}{\sqrt{n}}$$

Exactitud (%): Es la cercanía mediante ciertos intervalos de confianza del valor real de un analito contra valores experimentales obtenidos empleando muestras dosificadas. Los valores reales pueden ser establecidos empleando muestras dosificadas preparadas en el laboratorio con reactivos de cierto grado de pureza o empleando materiales certificados de referencia (CRMs). Estos últimos garantizan despreocupar el porcentaje de error “aceptable” de la preparación de soluciones.

Ecuación 3:
$$\% = \frac{|x_m - x_r|}{x_r}$$

Límite de detección (LD): Es la mínima concentración de un analito que puede ser detectada en un método, pero que no necesariamente puede ser cuantificada. Esta concentración puede ser diferenciada de cero. De forma cuantitativa, es el triple de la relación señal-ruido (S).

Ecuación 4:
$$LD = 3 \times S$$

Límite de cuantificación (LC): Es la mínima concentración de un analito que puede ser cuantificada en un método con valores aceptables y verificados de precisión, exactitud y especificidad. De forma cuantitativa, es 10 veces la relación señal-ruido (S). De forma experimental, se identifica por ser 10 veces la desviación estándar relativa.

Ecuación 5:
$$LC = 10 \times S$$

Especificidad: Es la habilidad de un método analítico para determinar correctamente cierto analito contemplado en una matriz de una muestra con potenciales interferentes.

Rango lineal: Es el rango de concentración de un método para el cual se encuentran lecturas proporcionales a la concentración de un analito. Este rango va desde el blanco (donde se asume que no hay respuesta del instrumento o es cero) hasta un valor límite. Estos rangos lineales se demuestran empíricamente y siguen la ley de Lambert-Beer solo para espectroscopía.

Robustez: Es la capacidad de un método analítico para conservar su exactitud y precisión frente a ligeros cambios en las condiciones de ensayo.

Sensibilidad: Es la respuesta del instrumento frente a algún estímulo como la presencia de cierto analito en una muestra. Por ejemplo, se mide como la pendiente en la curva de calibración.

Dentro de la exploración de estos parámetros también se contempla la revisión integral de cada etapa del método analítico. La finalidad de esta parte es conservar, suprimir o añadir etapas para optimizar la preparación y el tratamiento de la muestra, y acelerar el proceso de análisis conservando adecuadamente los criterios anteriormente

mencionados. Una vez revisado el método se procede a evaluar los distintos parámetros o criterios de validación empleando muestras dosificadas y, posteriormente, se realiza el análisis de resultados empleando software estadístico y de procesamiento de datos. Luego de una exhaustiva evaluación se valida finalmente cada método analítico.

Dentro del análisis estadístico, se contempla la prueba t de Student y el análisis de varianza (ANOVA). La primera es para poblaciones pequeñas en donde se emplean estadísticos como la desviación estándar, con una distribución normal, para realizar inferencias respecto al comportamiento entre pares de grupos de datos. La segunda es un análisis de varias medias con otro estadístico: varianza. (Skoog *et al.*, 2005)

Este procedimiento de validación se realiza para los parámetros físicos o químicos que no cuentan con un protocolo o método estandarizado para su determinación. Se consideran métodos estandarizados aquellos donde la reproducibilidad y demás criterios han sido plenamente comprobados (ASTM, SM, NTP, por ejemplo). Las que no corresponden a estas clasificaciones son las metodologías que sí necesitan ser validadas con la finalidad de asegurar la calidad en los resultados. En el presente trabajo de investigación se validarán los métodos que necesiten ser revisados.

1.7. Justificación

Los suelos agrícolas son el recurso más escaso del país. Solo el 7 % del territorio es empleado para la agricultura. Algunos de ellos sufren degradación por fenómenos como la salinización (costa), la erosión (sierra, en especial en andenes) y la pérdida de fertilidad por condiciones climáticas (selva). Se estima que el 40 % de los suelos agrícolas costeros están sufriendo un proceso de degradación por salinización (MINAG, 2013). La agricultura en el Perú es una importante fuente de abastecimiento de productos como arroz, azúcar, maíz, etc. Según el Producto Bruto Interno del año 2012, 6,6 % proviene exclusivamente de la agricultura, del cual 4,4 % es aportado por la región La Libertad (INEI, 2013). Las parcelas de cultivo de San Pedro de Lloc se ubican muy cercanas a la costa y son la fuente principal de esta producción.

Muchos de los productos del distrito son consumidos a nivel nacional. Por ejemplo, el arroz y el azúcar son los ingredientes más recurrentes en la comida peruana y gran parte de ellos provienen de la campaña agrícola principal. En la comida norteña se consume la cebolla y el ají, ambos cultivados en las campañas complementaria y chica.

La información actual sobre salinización en el distrito de San Pedro de Lloc, no se encuentra abordada con profundidad, pero existen antecedentes de estudio de algunos investigadores de la PUCP. Desde 1994 han sido construidas grandes obras de riego que pudieran haber generado impactos ambientales en el suelo aún no claramente estudiados. Por ello, se hace necesario el diagnóstico de la salinización de estos suelos con la finalidad de contribuir con propuestas de mejoras para el incremento de la producción.

Actualmente se cuenta con metodologías comúnmente aplicadas para el análisis de muestras de suelos en laboratorios de escuelas superiores de agronomía, pero no debidamente evaluadas desde el riguroso punto de vista de la química analítica. Todas las normas existentes de la ASTM o SM referentes a ambientes naturales se refieren sólo al análisis de aguas y sedimentos. Existen parámetros que no cuentan con un protocolo (como el de conductividad eléctrica y potencial de hidrógeno) y están basados solo en estudios experimentales que carecen de una evaluación quimiométrica. Por lo tanto, es necesario su implementación y validación.

La hipótesis de trabajo es que los cultivos agrícolas del distrito de San Pedro de Lloc atraviesan un fenómeno de salinización acelerado debido al mal manejo del agua de riego, elevado nivel de la napa freática, deficiente lavado de suelo y una excesiva evaporación del agua con la consecuente concentración de sales; además, muchas de estas parcelas corresponden a suelos sodificados.

1.8. Objetivos

Objetivo general

Estudiar la salinización de suelos agrícolas en una zona piloto representativa ubicada en la costa norte del Perú

Objetivos específicos

1. Diseñar un programa de monitoreo en el distrito de San Pedro de Lloc considerando ubicación y frecuencia de estaciones de muestreo representativas para diagnosticar la salinización de suelos agrícolas.
2. Implementar y validar metodologías de análisis físicos (textura, humedad, densidad aparente) y químicos (conductividad eléctrica, potencial de hidrógeno, materia orgánica, carbono inorgánico, sodio, potasio, calcio, magnesio, relación C/N cloruros, sulfatos y nitratos) necesarios para el estudio de suelos agrícolas.
3. Aplicar las metodologías validadas a las muestras de suelo y agua colectadas en el área de estudio.
4. Diagnosticar el grado de salinización y sodificación que afrontan los cultivos agrícolas mediante el cálculo de importantes variables como la relación de adsorción de sodio (SAR), a partir del análisis estadístico de los resultados.
5. Contribuir con la base de datos georeferenciada empleando sistemas de información geográfica, en el marco del proyecto bienal DGI 2013-0097.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Equipos e instrumentos

Los equipos e instrumentos que se emplean son:

- Balanza digital de 1 decimal marca OHAUS modelo Adventurer Pro (hasta 5 kg)
- Balanza analítica marca OHAUS modelo Adventurer
- Estufa marca CIMATEC modelo Memmert
- Estufa marca CIMATEC modelo Ecocell
- Tamices de 63 μm , 72,5 μm y 2 mm, norma y marca ASTM
- Cocinilla marca Cimarec modelo Barnsted Thermoline
- Hidrómetros modelos 151H y 152H
- Bomba de vacío
- Cuarteador mecánico de acero inoxidable
- Turbidímetro digital marca Lovibond modelo B247851 Tintometer group
- Conductímetro de marca Ino Lab modelo Cond 730
- Conductímetro portátil marca Hanna Instruments modelo HI 98311
- pH-metro portátil marca Hanna Instruments modelo HI98128
- Centrífuga marca HETTICH modelo EBA 85
- Mufla marca Naber Industrieofenbau. Temperatura 0-1000°C
- Mufla marca Thermo Scientific modelo Thermoline
- Espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin-Elmer modelo 3100
- Espectrofotómetro ultravioleta-visible marca Agilent. Celdas de cuarzo de 1 cm de espesor, marca Perkin Elmer©.
- Espectrómetro de fluorescencia de rayos X portátil marca Bruker modelo Tracer
- Analizador de carbono/nitrógeno marca LECO modelo TruMac
- Sistema de posicionamiento global

Las sustancias químicas que se emplean se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Reactivos empleados en el trabajo de laboratorio

Reactivo	Fórmula química	N° CAS	Grado	Marca
Ácido nítrico	HNO ₃	7697-37-2	p.a.	J.T. Baker
Ácido clorhídrico	HCl	7647-01-0	p.a.	J.T. Baker
Solución estándar de Na 1000 ppm	NaCl	7647-14-5	AA	Merck
Solución estándar de K 1000 ppm	KNO ₃	7757-79-1	AA	Merck
Solución estándar de Ca 1000 ppm	Ca(NO ₃) ₂	10124-37-5	AA	Merck
Solución estándar de Mg 1000 ppm	Mg(NO ₃) ₂	13446-18-9	AA	Merck
Hexametáfosfato de sodio	Na(PO ₃) ₆	10361-03-2	p.a.	Scharlau
Solución de calibración de CE	KCl	7447-40-7	---	Hanna Instruments
Solución buffer de pH 4,0	C ₆ H ₈ O ₇ /NaOH/HCl	77-92-9 1310-73-2	---	Merck
Solución buffer de pH 7,0	Na ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄	7558-79-4 7778-77-0	---	Merck
Solución almacenaje para electrodos	KCl	7447-40-7	---	Hanna Instruments
Hidróxido de sodio	NaOH	1310-73-2	p.a.	J.T. Baker
Cloruro de sodio	NaCl	7647-14-5	p.a.	J.T. Baker
EDTA disódico	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₈ Na ₂	60-00-4	p.a.	J.T. Baker
Muréxida	NH ₄ C ₈ H ₄ N ₅ O ₆	3051-09-0	p.a.	J.T. Baker
Carbonato de calcio	CaCO ₃	471-41-1	p.a.	J.T. Baker
Negro de Ericromo T	C ₂₀ H ₁₂ N ₃ O ₇ SNa	1787-61-7	p.a.	J.T. Baker
Buffer a pH 10,0 NH ₃ /NH ₄ Cl	NH ₃ /NH ₄ Cl	7664-41-7 121205-02-9	p.a.	J.T. Baker
Cloruro de sodio	NaCl	7647-14-5	p.a.	J.T. Baker
Nitrato de calcio	Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	13477-34-4	p.a.	J.T. Baker
Nitrato de magnesio	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	13446-18-9	p.a.	J.T. Baker
Cloruro de potasio	KCl	7447-40-7	p.a.	J.T. Baker
Cloruro de hierro	FeCl ₃ · 6H ₂ O	10025-77-1	p.a.	J.T. Baker
Nitrato de potasio	KNO ₃	7757-79-1	p.a.	J.T. Baker
Cloruro de calcio	CaCl ₂ · 2H ₂ O	10035-04-8	p.a.	J.T. Baker
Cloruro de magnesio	MgCl ₂ · 6H ₂ O	7791-18-6	p.a.	J.T. Baker
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	7722-84-1	p.a.	Merck
Nitrato de plata	AgNO ₃	7761-88-8	p.a.	J.T. Baker
Cromato de potasio	K ₂ CrO ₄	7789-00-6	p.a.	J.T. Baker
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	7757-82-6	p.a.	J.T. Baker
Cloruro de bario	BaCl ₂	10361-37-2	p.a.	Scharlau
Solución estándar de NO ₃ ⁻ 1000 ppm	NaNO ₃	7631-99-4	UV-VIS	Merck
Extran alcalino	---	---	---	Merck

2.2. Métodos

Tabla 9. Métodos de análisis empleados

Parámetro	Tipo de método	Método	Autor	Límite de detección
Densidad aparente	Gravimétrico	---	FAO, 2007	---
Textura	Gravimétrico	D422-63 ---	ASTM Palmer, 1989	---
Humedad	Gravimétrico	D2974-07a	ASTM	---
Carbono orgánico e inorgánico	Gravimétrico	D2974-07a	ASTM	---
Conductividad eléctrica	Electroquímico	---	Sonmez <i>et al</i> , 2008	---
Potencial de hidrógeno	Electroquímico	---	Sonmez <i>et al</i> , 2008	---
Turbidez	Fotométrico	D7725-12	ASTM	1 NTU
Sodio	AAS	D4191-08	ASTM	0,20 mg/L Na
Potasio	AAS	D4192-08	ASTM	0,20 mg/L K
Calcio	AAS	D511-09	ASTM	1,0 mg/L Ca
Magnesio	AAS	D511-09	ASTM	0,25 mg/L Mg
Cloruros	Volumétrico	339.177	NTP	8,00 mg/L Cl ⁻
Sulfatos	UV-VIS	339.178B	NTP	5,00 mg/L SO ₄ ²⁻
Nitratos	UV-VIS	4500-NO ₃ ⁻ -A	APHA	0,016 mg/L NO ₃ ⁻ N
Análisis elemental	Analizador carbono-nitrógeno	---	Leco	---
Análisis elemental	Fluorescencia de rayos X	---	McLaren <i>et al.</i> , 2012	---

La metodología en el presente trabajo de investigación contempla tres etapas que se subdividen en: trabajo de gabinete, trabajo en campo y trabajo en laboratorio.

El trabajo de gabinete se realiza en dos sub-etapas: búsqueda bibliográfica, y planificación y diseño de muestreo. La segunda consiste en el análisis estadístico y cartográfico de los resultados obtenidos. En la figura 3 se muestra un esquema metodológico de la organización de las tres etapas.

El trabajo de campo se realizó en dos campañas de muestreo: 7 de agosto de 2013 y 6 de agosto de 2014, cubriendo un periodo de un año exacto.

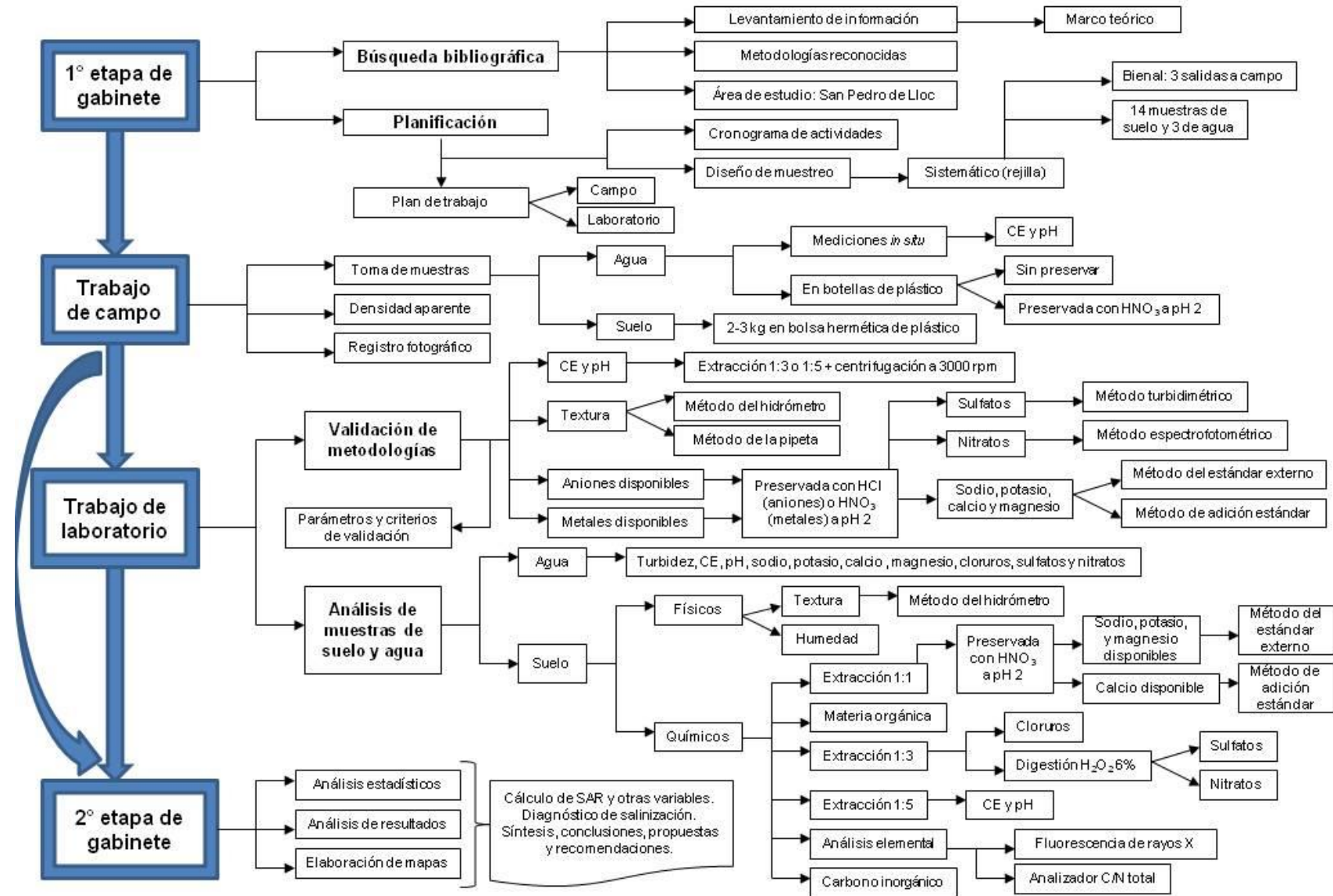


Figura 4. Esquema metodológico del trabajo de investigación

El monitoreo de suelos contempla la toma de muestras y la medición de parámetros *in situ* como densidad aparente para suelos o conductividad eléctrica y pH para agua. Los criterios para la selección de las fechas son las campañas agrícolas del distrito, volumen de precipitaciones y disponibilidad de agua de riego.

El trabajo de validación de las metodologías y su aplicación a las muestras de suelo y agua fue realizado en el Laboratorio de Química Ambiental de la Sección Química de la PUCP.

2.3. Diseño de muestreo

Para el área de estudio se diseña un tipo de muestreo sistemático (o de rejilla) considerando topografía, tipo de cultivo, tipo de riego y la información previa generada por investigadores de la PUCP. En todo momento se garantiza la representatividad de los puntos de muestreo. Otros factores que se consideran son la accesibilidad, seguridad personal y material del equipo de trabajo, traslados, etc (figura 5).

2.3.1. Ubicación

Las estaciones de muestreo se ubican empleando un sistema GPS y cartas geográficas de la zona. También se emplea *software* especializado como Google Earth®. Luego, los puntos son sistematizados y georeferenciados para elaborar mapas en el *software* ArcGIS 10.2 (figura 5).

2.3.2. Profundidad

Dado que se analizaron propiedades del suelo degradado por sales, se tomaron muestras superficiales entre 15 y 30 cm de profundidad. (Bautista *et al.*, 2004)

2.3.3. Número de muestras

Se tomó una muestra simple en cada punto de muestreo. Una muestra simple es aquella que solo posee el material de un solo punto. Se tomaron 14 muestras de suelo y tres muestras de agua por campaña de muestreo.

2.3.4. Frecuencia

Dado que en el distrito de San Pedro de Lloc se realizan tres campañas agrícolas anuales: principal (setiembre a abril), complementaria (febrero a julio) y chica (abril a agosto); se programaron, en principio, tres campañas de muestreo en un intervalo de tiempo anual: agosto de 2013, febrero y agosto de 2014. (Vinelli, 2012)



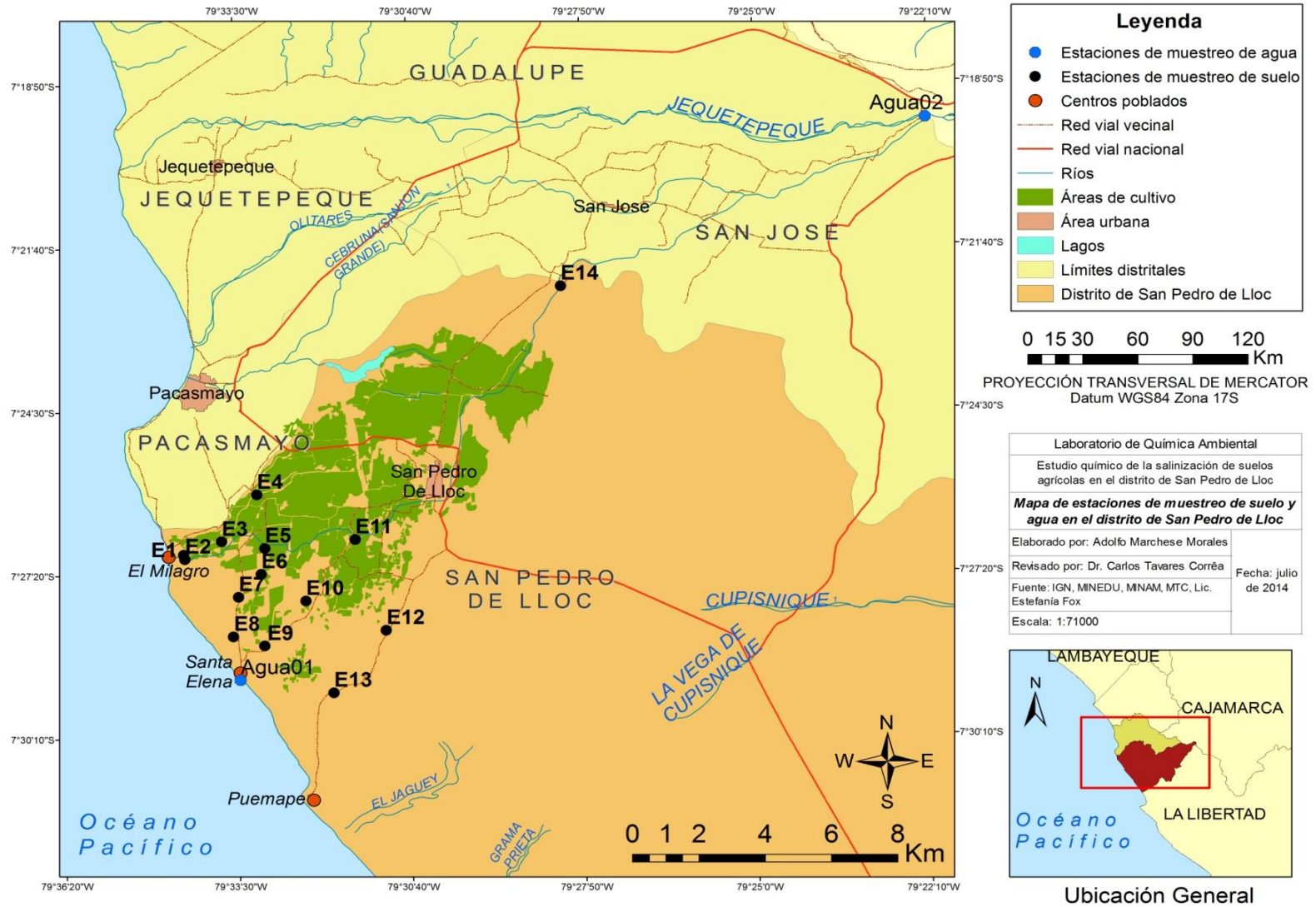


Figura 5. Mapa de estaciones de muestreo

2.4. Estaciones de muestreo



En la tabla 10 se muestran las coordenadas proyectadas UTM y la altitud de las estaciones de muestreo. Las estaciones se ubican en las intersecciones de tres transectos paralelos a la costa y cuatro transectos perpendiculares a la costa.

El primer transecto paralelo a la costa consta de las estaciones E1, E2, E7, E8, E9 y E13 (sector bajo). El segundo transecto paralelo a la costa posee las estaciones E3, E5, E6, E10 y E12 (sector medio). El tercer transecto paralelo a la costa posee las estaciones E4 y E11 (sector alto). La estación E14 es el punto de control. La combinación ordinal de los puntos de muestreo de cada sector componen los cuatro transectos perpendiculares a la costa.

Tabla 10. Coordenadas geográficas y altitud de estaciones de muestreo



Estación de muestreo	Matriz	Coordenadas UTM (Zona 17)		Altitud (m.s.n.m.)
		Este	Norte	
1	suelo	657493	9176277	7
2	suelo	657529	9176138	7
3	suelo	658639	9176692	12
4	suelo	659718	9178180	17
5	suelo	659937	9176461	18
6	suelo	659815	9175638	14
7	suelo	659128	9174910	7
8	suelo	658960	9173651	7
9	suelo	659893	9173352	8
10	suelo	661154	9174767	19
11	suelo	662657	9176711	31
12	suelo	663558	9173804	36
13	suelo	661958	9171820	17
14	suelo	668945	9184743	84
Santa Elena	agua	659150	9172260	3
Bocatoma	agua	679983	9190040	145
El Milagro	agua	657021	9176105	12



A continuación se describen las estaciones de muestreo (figuras 6 a 37) correspondientes a las dos campañas de muestreo.



Estación 1	
Agosto 2013	Agosto 2014
 <p>Figura 6. Vista de la Estación 1</p>	 <p>Figura 7. Cultivo de tomatillo</p>
<p>Zona de cultivo de arroz en descanso y se observó el suelo quemado. Al costado se encontró un canal de riego.</p>	<p>Cultivo de tomatillo de la campaña chica. El canal de riego se encontró empozado. Se observó similares características.</p>


Estación 2 (Agosto 2013)	
	
<p>Figura 8. Vista de la Estación 2 (izquierda) y toma de muestra (derecha)</p>	
<p>La parcela se dedica al cultivo de arroz, cubierto con pasto y rastrojo, y se encontraba en descanso. Comparte un canal de riego con la Estación 1. No se visitó por segunda vez puesto que exhibía similares características a dicha estación de muestreo.</p>	



Estación 3	
Agosto 2013	Agosto 2014
 <p>Figura 9. Grama salada en el suelo</p>	 <p>Figura 10. Ramas en la toma de muestra</p>
<p>La parcela que se dedica al cultivo de arroz, en descanso, se detectó la presencia de grama salada con rastrojo.</p>	<p>La parcela estaba en descanso. El agua provenía de un canal de riego. Se observó pequeñas plantas y rastrojo.</p>


Estación 4	
Agosto 2013	Agosto 2014
 <p>Figura 11. Vista de la Estación 4</p>	 <p>Figura 12. Arbustos de la Estación 4</p>
<p>La zona dedicada al cultivo de arroz se encontraba en descanso con rastrojo y rodeada por arbustos y un canal de riego que comparte con la Estación 3.</p>	<p>La zona se encontraba en descanso y se observó suelo compacto y quemado. Se sigue dedicando al cultivo de arroz. Se observaron las mismas características.</p>



Estación 5	
Agosto 2013	Agosto 2014
 <p>Figura 13. Vista de la Estación 5</p>	 <p>Figura 14. Bajo perfil del suelo</p>
<p>La parcela dedicada al cultivo de arroz se encontraba en descanso con rastrojo y pasto. Al costado se encontró un molino en funcionamiento y un canal de riego.</p>	<p>La parcela se dedicaba al cultivo de arroz y se encontraba en descanso. Se encontró el canal de riego, se observó suelo compacto con poco perfil.</p>



Estación 6	
Agosto 2013	Agosto 2014
 <p>Figura 15. Vista de la Estación 6</p>	 <p>Figura 16. Suelo compactado con ramas</p>
<p>Zona dedicada al cultivo de arroz en descanso y sin arar desde mayo de 2013. El agua proviene de un canal aledaño a los arbustos. El suelo estaba quemado.</p>	<p>El suelo se encontraba en descanso, compacto y sin arar. Se seguía dedicando al cultivo de arroz y el agua provenía de un canal de riego aledaño.</p>



Estación 7	
Agosto 2013	Agosto 2014
 <p>Figura 17. Vista de la Estación 7</p>	 <p>Figura 18. Restos de cultivo quemado</p>
<p>La parcela dedicada al cultivo de arroz en descanso y sin arar. La fuente de agua es un canal aledaño. Se encontró maleza con espinas alrededor de la zona.</p>	<p>La parcela de arroz en descanso. La fuente de agua siguió siendo el canal de riego. Restos del cultivo habían sido quemados y el suelo fue más compacto.</p>



Estación 8	
Agosto 2013	Agosto 2014
 <p>Figura 19. Grama salada en la estación</p>	 <p>Figura 20. Plantas halófilas en suelo</p>
<p>La parcela de arroz en descanso y sin arar. Hay un canal de agua al costado. Se observó grama salada y la presencia de plantas halófilas.</p>	<p>La parcela se seguía dedicando al cultivo de arroz, en descanso y el canal seguía en funcionamiento. Las plantas halófilas habían crecido sobre el cultivo quemado.</p>



Estación 9	
Agosto 2013	Agosto 2014
 <p>Figura 21. Vista de la Estación 9</p>	 <p>Figura 22. Cultivo de quinua</p>
<p>La parcela se encontraba en descanso y sin arar, dedicada al cultivo de arroz. El agua proviene de un canal cercano. Se observó restos de ramas.</p>	<p>La parcela se encontraba con un cultivo de quinua como alternativa de cultivo de poca demanda de agua. El agua seguía proviniendo de un canal.</p>

Estación 10	
Agosto 2013	Agosto 2014
 <p>Figura 23. Vista de la Estación 10</p>	 <p>Figura 24. Perfil de la estación 10</p>
<p>La zona se encontraba abandonada. La fuente de agua era un pozo cercano. El suelo no era homogéneo ya que había zonas muy rocosas y otras compactas</p>	<p>La zona seguía en abandono. La fuente de agua era un pozo. El suelo era heterogéneo y de horizontes definidos. Había un cultivo de arroz aledaño.</p>

Estación 11	
Agosto 2013	Agosto 2014
 <p>Figura 25. Vista de la Estación 11</p>	 <p>Figura 26. Ganado pastando la zona</p>
<p>La parcela de arroz se encontraba en descanso y sin arar, compacto con numerosas ramas rodeada de arbustos. La fuente de agua es un canal cercano.</p>	<p>La parcela de arroz estaba en descanso y rodeada de arbustos. La fuente de agua seguía siendo un canal cercano. Se encontró ganado pastando.</p>

Estación 12	
Agosto 2013	Agosto 2014
 <p>Figura 27. Vista de la Estación 12</p>	 <p>Figura 28. Perfil de la Estación 12</p>
<p>Zona abandonada con erosión eólica, al costado de la carretera asfaltada hacia el distrito de San Pedro de Lloc. No se encontró canales de agua cercanos.</p>	<p>La zona seguía abandonada. No se encontraron canales de agua cercanos. Se observó que el suelo tenía horizontes definidos, y erosión eólica.</p>

Estación 13	
Agosto 2013	Agosto 2014
	
<p>Figura 29. Vista de la Estación 13</p> <p>La zona de cultivo de arroz en descanso y sin arar. El canal de agua se ubicaba lejos de la zona. Se observó vegetación en la estación y maleza alrededor.</p>	<p>Figura 30. Vegetación del suelo</p> <p>La zona se encontraba en condiciones similares al anterior muestreo. Se observó una extensa vegetación que cubría la zona y sus alrededores.</p>

Estación 14	
Agosto 2013	Agosto 2014
	
<p>Figura 31. Cultivo de maíz</p> <p>La parcela tenía un cultivo de maíz. El agua provenía de un canal de riego. Se emplea el uso de fertilizantes como sulfatos o fosfatos, y plaguicidas.</p>	<p>Figura 32. Parcela en descanso</p> <p>La parcela de arroz estaba en descanso. El agua provenía de un canal de riego. Se encontró suelo muy compacto. Se siguió empleando los fertilizantes.</p>

Bocatoma de San Pedro de Lloc	
Agosto 2013	Agosto 2014
	
<p>Figura 33. Vista de la bocatoma</p> <p>El periodo fue de bajo caudal. La población vecina baja para tomar agua y para lavar ropa con detergentes.</p>	<p>Figura 34. Toma de muestra</p> <p>El periodo fue de bajo caudal. Se observó el mismo comportamiento de la población.</p>

Balneario de Santa Elena	
Agosto 2013	Agosto 2014
	
<p>Figura 35. Desembocadura del río</p> <p>El periodo fue de bajo caudal. Se observó vegetación a ambos extremos del río y presencia de residuos sólidos domésticos vertidos por usuarios de restaurantes y bares colindantes.</p>	<p>Figura 36. Puente sobre desembocadura</p> <p>El periodo fue de bajo caudal. Se observó una mayor presencia de vegetación en el río. Se encontraron sólidos domésticos similares a los mencionados.</p>

Balneario de El Milagro	
Agosto 2014	
	
<p>Figura 37. Desembocadura del río (izquierda), desechos al lado del río (derecha)</p> <p>El periodo fue de bajo caudal. Se encontró que el agua era de color verde y había numerosos desechos al borde del río. Solo fue posible tomar muestra de agua durante la segunda salida en agosto de 2014.</p>	

2.5. Toma de muestras

La toma de muestras se realizó en dos fechas: 7 de agosto de 2013 y 6 de agosto de 2014 y se aplicaron las normas ASTM D5633-04 y D4220-95. Para cada estación de muestreo de suelo se toma una muestra simple en la parcela de cultivo a una profundidad entre 15 y 30 cm (figura 38). Se cava con una pala y se homogeniza el suelo con un rastrillo, ambos metálicos. Para análisis de metales, se empleó una pala de plástico. Se toman 2 kg de muestra, se guarda en una bolsa plástica con cierre hermético y se coloca una bolsa adicional con la finalidad de proteger la muestra ante roturas, golpes o caídas. Cada muestra es rotulada con una codificación, fecha y coordenadas geográficas.



Figura 38. Toma de muestras en estaciones de muestreo
Reconocimiento del área y remoción de la capa superficial del suelo (izquierda) y toma de muestras con rastrillo metálico (derecha)

Para la toma de muestras de agua se emplean botellas de plástico de 1 L con precinto de seguridad. Se abre cada botella y se enjuaga, por lo menos, dos veces con agua del río o canal. En la tercera vez se toma la muestra. Se cierra la botella, se coloca el precinto de seguridad y se rotula con una codificación de laboratorio, coordenadas geográficas y conductividad eléctrica y pH medidos *in situ*. Se toma otra muestra adicional que es preservada con HNO_3 hasta pH igual a 2 para análisis de metales.

Las muestras de agua y suelo se colocan en una caja térmica para su correcta preservación a una temperatura menor a 10°C con bolsas de gel refrigerante. La caja térmica se traslada hacia la ciudad de Lima por vía terrestre. Luego, se coloca en un congelador a -10°C para su almacenamiento hasta el análisis correspondiente. En el caso de las muestras de agua, previo a la última etapa, se realiza una segunda lectura de conductividad eléctrica y pH por triplicado.

Para la validación de metodologías se emplea la norma ASTM D5633-04. La toma de muestra se realizó el 8 de febrero del 2013 en el jardín que se encontraba al lado del laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la PUCP. Se toma una muestra simple de 8 kg. La muestra fue colocada en una bolsa plástica del volumen adecuado.

Para el análisis de densidad aparente se emplea el método del cilindro biselado. En campo se coloca directamente en el suelo un cilindro metálico de 180 cm^3 (6,4 cm de diámetro y 6,2 cm de altura) y se martilla hasta conseguir un terrón completo (figura 39). Se retira cuidadosamente y se coloca en una bolsa de plástico hermética previamente rotulada. En el laboratorio se coloca el contenido del cilindro en una placa Petri y se seca en una estufa a 105°C por 24 horas. Luego se coloca en un desecador

de vidrio con sílica gel para que enfríe y, finalmente, se pesa en una balanza. (USDA, 1991; Sayegh *et al.*, 2007)



Figura 39. Determinación de densidad aparente *in situ* (izquierda) y pesaje del suelo seco del cilindro metálico en el laboratorio (derecha)

2.6. Validación de metodologías

Se emplearon muestras dosificadas para simular la solución suelo de manera que cada analito pueda ser determinado considerando efectos de la matriz. La calidad del agua empleada para los análisis corresponde a agua desionizada con una conductividad eléctrica promedio de $(0,089 \pm 0,002) \mu\text{S/cm}$.

2.6.1. Textura

El análisis de textura consiste en la caracterización directa de la fracción fina del suelo con clases texturales definidas por la USDA (USDA, 1991). Actualmente, existen normas para la determinación de textura en el laboratorio pero se emplean grandes cantidades de muestra y agua. Estos métodos se fundamentan en la ley de Stokes.

La reducción de la cantidad de muestra es una necesidad para el trabajo a nivel de laboratorio, pues es poco práctico traer desde campo una excesiva cantidad de muestra. Por ello, se prueban distintas cantidades de la misma con las dos metodologías seleccionadas. La reducción de masa de muestra debe ser evaluada si los porcentajes de arena, limo y arcilla caen en distintas clases texturales o en las zonas de frontera del triángulo de la USDA. También se determina el tiempo de sedimentación de la arena.

Para la dispersión de la muestra se prepara una solución de hexametáfosfato de sodio 40 g/L. Se pesa la cantidad de muestra requerida en una balanza digital de un decimal. Se añade 125 mL de la solución de hexametáfosfato de sodio y se agita suavemente con una bagueta. Se deja reposando con el dispersante químico por 24 horas (figura 40). Al día siguiente, se agita la mezcla vigorosamente con una cocinilla por dos minutos (figura 40).



Figura 40. Método del hidrómetro

Dispersión físico-química al día siguiente (izquierda), lecturas del hidrómetro (derecha)

Para la determinación por el método del hidrómetro se emplea la norma ASTM D422–63. Se calibra el hidrómetro ASTM 152H sumergiéndolo en una probeta de 1 L con agua desionizada a una temperatura de calibración de 20 °C. Se realiza un blanco de método con 125 mL de la solución de hexametáfosfato de sodio; se coloca la solución en una probeta de 1 L y se completa con agua desionizada hasta 1 L (figura 40).

Se trasvasa cuantitativamente la suspensión del vaso de 400 mL a otra probeta de 1 L. Se completa el volumen hasta 1 L con agua desionizada. Se agita la probeta de lado a lado por 1 minuto, tapando con Parafilm® para evitar pérdida de muestra. Se coloca la probeta sobre la mesa, se quita el Parafilm® e inmediatamente se toma la temperatura. Veinte segundos después se introduce el hidrómetro lentamente hasta suspenderlo en la probeta. Se toma la lectura de la densidad de la suspensión. Se repite el procedimiento y las lecturas de densidad en los siguientes tiempos: 40 segundos, 2, 5, 15 y 30 minutos, 1 y 2 horas y 1 día después. Las lecturas se realizan por duplicado en cada muestra (figura 40).

Se realizan ensayos con diferentes cantidades de muestra (80, 50 y 30 gramos). El ensayo del tiempo de sedimentación de arena se realiza con un estándar de arena de cuarzo de grado industrial, con diámetro de partícula menor a 2 mm.

Para la determinación por el método de la pipeta se toman sucesivamente alícuotas de la suspensión de partículas finas en la probeta. (Palmer y Troeh, 1989)

Luego de haber dispersado la muestra, se hace pasar la suspensión a través de un tamiz de 63 μm que se encuentra sobre un embudo de plástico. Se recoge la mezcla eluída en una probeta de 1 L. Luego, se retira el tamiz y el embudo. Las partículas que no pasan por el tamiz (arena) se recogen en un vaso para posteriormente evaporar el agua en una plancha a 105 °C y finalmente se pesa la arena en una balanza digital. Las lecturas se realizan por duplicado.

Se completa el volumen de la probeta a un litro con agua desionizada. Se cubre la misma con Parafilm® y se agita por espacio de 1 minuto. Luego, se coloca la probeta en la mesa y se toman alícuotas de 20 mL de acuerdo a la distribución de tiempos y profundidades de la tabla 11.

Tabla 11. Distribución de tiempos en el método de la pipeta (Ríos, 2013)

ϕ	Tamaño (μm)	Temperatura	Tiempo	Alícuota	Profundidad (cm)
4	62,50	21°C	20 s	20 mL	20
5	31,20		1 m 51 s		10
6	15,60		7 m 25 s		10
7	7,80		29 m 41 s		10
8	3,90		1 h 59 m		10
9	1,95		7 h 56 m		10
10	0,98		31 h 40 m		10

2.6.2. Validación de la preparación de la solución suelo

Se comparan tres proporciones de extracción acuosa de sales disponibles y, además, la proporción favorable para su posterior análisis de los diversos analitos de la solución suelo. (Sonmez *et al.*, 2008)

El método general consiste en realizar una extracción suelo-agua en una determinada proporción masa/volumen (m/v) pesando suelo seco a 105 °C o 60 °C (para volátiles). El suelo seco se coloca en un vaso de 400 mL y se le añade el volumen de agua desionizada necesario. Se deja en agitación magnética vigorosa por 1 hora y se cubre el vaso con una luna de reloj por 24 horas. Luego, se prueban dos métodos de

filtración: por gravedad, y al vacío. En ambos casos, se emplea un papel de filtro Whatman N° 42 (20-25 μm de diámetro de poro).

Para el filtrado por gravedad, se extrae el sobrenadante con una pipeta Pasteur y se coloca sobre un embudo por intervalos y se filtra de 3 a 4 veces. Cada muestra demora en filtrar cerca de 12 horas. En el caso del filtrado al vacío, se emplea una bomba con trampa independiente, embudo Büchner de 10 cm de diámetro y matraz Kitasato de 500 mL; se requiere un tiempo sustancialmente menor.

En las filtraciones se pierde de 10 a 15 % del volumen total de extracción debido a la retención de agua higroscópica. Se realiza un seguimiento con CE del número de filtraciones por variaciones de la concentración de sales.

La solución suelo debe ser transparente para análisis espectrofotométrico y en las mediciones de CE y pH. El estándar de calidad de agua indica que una solución es transparente si su turbidez es menor a 5 NTU. (MINAM, 2009)

Por ello, se calibra un turbidímetro con distintas soluciones patrón de hidracina para una escala de turbidez entre 0 y 100 NTU. Luego, se coloca la muestra en un vial de vidrio de 20 mL y se lo coloca con tapa en la cámara del turbidímetro. Cuando la turbidez excede los 20 NTU, se emplea la técnica de centrifugación. Se coloca la mezcla en tubos de centrifuga de 15 mL y se centrifugan a 4000 rpm por 10 minutos. Se decanta el sobrenadante y se descartan los sólidos o coloides sedimentados. Se obtiene finalmente una solución transparente y brillante (figura 41).



Figura 41. Turbidímetro digital (izquierda) y solución suelo final (derecha)

2.6.3. Conductividad eléctrica

Se ensayan tres proporciones de extracción distintas suelo/agua (1:1, 1:3 y 1:5 m/v) y su respuesta en las lecturas de conductividad eléctrica y pH. La solución suelo se aprovecha para la determinación de otros analitos disponibles como sodio, potasio, calcio, magnesio, cloruros, sulfatos, nitratos y carbonatos. Además, las medidas de CE y pH no son destructivas y la muestra puede retornarse al recipiente original.

Se monta el sistema mostrado en la figura 42. Se lava el electrodo con abundante agua desionizada y se seca cuidadosamente con papel toalla. Luego, se sumerge en un tubo con agua desionizada hasta que registre una conductividad eléctrica máxima de $2 \mu\text{S}/\text{cm}$. En caso de que esto no ocurriera, se lava el electrodo con más agua desionizada. Ya limpio y seco se calibra con la solución estándar cuya lectura a 25°C es $1413 \mu\text{S}/\text{cm}$. Una vez calibrado se repite el lavado con agua desionizada, se sumerge en las muestras problema que están en tubos de ensayo de vidrio de 40 mL. Las mediciones de CE por triplicado se realizan cada media hora. (Sonmez *et al.*, 2008)



Figura 42. Medición de conductividad eléctrica (izquierda) y conductímetro y pH-metro portátiles empleados para el análisis (derecha)

2.6.4. Potencial de hidrógeno

Se evalúan dos métodos para la medición de pH: medición en el extracto de la medición de CE y la norma ASTM D4972 – 01.

Primero se aplica la norma ASTM por ser un método más confiable y que asegura reproducibilidad en sedimentos (Rios, 2013). Se pesan 10 g de muestra de suelo en una balanza analítica y se colocan en un matraz Erlenmeyer de 125 mL. Se añaden 10

mL de agua desionizada y se deja en agitación lineal por 5 minutos. Se deja sedimentar por 1 hora y se extrae el sobrenadante con una pipeta Pasteur.

Se calibra el electrodo previamente limpio con abundante agua desionizada. Luego, se mide el pH de las muestras problema y se lava con abundante agua desionizada.

Se observa una considerable turbidez en la fracción extraída. La proporción 1:1 empleada hace que el electrodo fluctúe mucho debido al error asociado al sodio (Skoog *et al.*, 2007). Entonces, se decide adaptar la metodología empleada para la medición de CE para medir también el pH cada media hora por triplicado.

2.6.5. Metales disponibles

En el mismo extracto empleado para las mediciones de CE y pH se aprovecha para la determinación cuantitativa de metales disponibles como Na, K, Ca y Mg. Las muestras son preservadas con HNO₃ hasta pH 2. (Sonmez *et al.*, 2008)

Para el análisis de los cuatro metales se emplea la técnica de espectrofotometría de absorción atómica (AAS) y el método del estándar externo o de adición estándar (Skoog *et al.*, 2007). Se revisa la guía del espectrofotómetro para las condiciones de ensayo. Para cada metal se realiza validación del rango lineal, validación de la cuantificación de cada elemento mediante el uso de muestras dosificadas y adaptación de la metodología validada a una muestra real.

Las determinaciones de Ca y Mg adolecen de interferencias químicas y espectrales debido a la matriz compleja de analizar. Se adapta la norma ASTM D511-09. El método para Ca y Mg consiste en un análisis volumétrico por formación de complejos con EDTA. La formación de complejos depende del pH pues el EDTA acompleja Ca y Mg a pH 10, mientras que Ca en pH 12.

En un matraz de 250 mL, se coloca una alícuota de 20 mL de la muestra, se añade 1 mL de solución buffer NH₃/NH₄Cl a pH 10 y 5 gotas de una solución de negro de eriocromo T, 4 g/L. El viraje de la titulación debe ser de rojo vino a azul, sin embargo, una coloración marrón oscura dificulta ver el punto final (figura 43).



Figura 43. Formación del complejo inicial en la estandarización del EDTA (izquierda) y titulaciones de las muestras dosificadas (derecha)

Para el análisis de Ca a pH 12, se emplea una solución buffer preparada a este pH en lugar del buffer de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (Jeffery *et al.*, 1989). En lugar de negro de eriocromo T, se emplea el indicador murexida añadiendo 1-2 mg al matraz para cada titulación. El viraje es de color rojo vino a azul.

Para las muestras dosificadas se emplean sales sólidas de cada metal (como cloruros o nitratos) ya que tienen una alta solubilidad. Se descarta la presencia de sulfatos en la mezcla por su eliminación térmica a 105 °C. Las sales de hierro fueron añadidas ya que este elemento es la principal interferencia para la mayoría de determinaciones en el AAS. (Zusshi, 1966; Miller-Ihli *et al.*, 1982) Se sigue la distribución de la tabla 12.

Tabla 12. Distribución de soluciones y metales para muestras dosificadas

	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Fe (mg/L)
Solución 1	45,32	27,59	15,92	10,20	100
Solución 2	99,33	80,77	71,64	15,36	500
Solución 3	96,58	59,79	146,33	31,39	1000
Solución 4	215,97	242,83	315,32	102,94	2000

Las soluciones 1 y 4 simulan concentraciones de analitos mínimos y máximos respectivamente. La solución 2 pretende simular una solución suelo sodificada, mientras que la solución 3 pretende simular una solución suelo normal.

Para aplicar el método del estándar externo por cada elemento, se preparan 5 diluciones de la solución stock comercial en fioles de 25 mL para construir una curva de calibración. Esta cantidad es suficiente para la calibración del flujo de gases y las lecturas. El rango de la curva de calibración del sodio es de 0 a 80 mg/L, del potasio es de 0 a 400 mg/L, del calcio es de 0 a 5 mg/L y de magnesio es de 0 a 10 mg/L.

Para cada muestra, se toma una alícuota y se coloca en una fiola de 10 mL. Se coloca una alícuota de la solución de HNO_3 1 mol/L y se enrasa a 10 mL. Los blancos de método se preparan con la dilución de HNO_3 hasta una concentración de 0,5 mol/L similar a la empleada en las soluciones. En el ensayo analítico se aspira aproximadamente 5 mL de cada solución en el AAS. El análisis de las muestras se realiza por triplicado.

Para el método de adición estándar, que consiste en añadir distintos volúmenes de la solución estándar stock a un mismo volumen de la muestra problema (Skoog *et al.*, 2007), se emplean 5 fiolas de 10 mL para las diluciones por triplicado. El blanco de método fue similar.

2.6.6. Sulfatos y nitratos

Si bien existe una norma para la determinación de cloruros y sulfatos disponibles en el suelo, hace falta consolidar la metodología de la cuantificación de nitratos en la misma matriz, así como la verificación del método turbidimétrico como potencial método práctico rutinario en el análisis de suelos.

Primero, se reconocen los métodos con muestras dosificadas ordinarias de los metales estudiados y concentraciones de sulfatos y nitratos conocidas. Se observa una banda ancha de gran absorción del ion nitrato y la materia orgánica, mientras que baja para el ion sulfato. Dado que las absorbancias son mayores a 3,5, se opta por eliminar la interferencia de la materia orgánica con un proceso de digestión.

Para ello, se preparan muestras dosificadas siguiendo la distribución de la tabla 13. Se elige el EDTA como un patrón para simular la condición de materia orgánica en el suelo. Se consideran porcentajes variables de materia orgánica menores a 0,5 % puesto que el EDTA disminuye considerablemente la solubilidad de las demás especies en solución. Las soluciones tienen el mismo objetivo de simular los tipos de suelo posibles de encontrar, bajo condiciones similares.

Tabla 13. Distribución de soluciones y analitos para muestras dosificadas

	Sulfatos (mg/L)	Nitratos (mg/L)	% MO
Solución 1	59,78	19,62	0,0025
Solución 2	206,93	49,67	0,005
Solución 3	570,76	118,96	0,05
Solución 4	644,47	198,68	0,05

Para la determinación de sulfatos y nitratos se elige como única técnica la espectrofotometría UV-VIS. Dado que la MO es el potencial interferente espectral de ambas técnicas se busca eliminarla por oxidaciones selectiva y no selectiva, y para ello se emplea H_2O_2 al 30 %. A una alícuota de la solución suelo se le añade el agente oxidante en proporción 1:1 y se deja reaccionando por 12 horas. La elección de este reactivo se debe a su fácil eliminación luego de ser empleado (por descomposición térmica a 60 °C) y por destruir eficientemente la MO en el suelo. (Palmer, 1991).

Para la determinación de sulfatos se desarrolla un precipitado de $BaSO_4$ por la adición de $BaCl_2$ a tiempos definidos. El precipitado es estable en medio de buffer ácido y se determina por espectrofotometría a 420 nm.

Para la determinación de nitratos se emplea una alícuota de la solución tratada acidificada con HCl 1 M. Se mide las absorbancias a 220 nm y 275 nm. La primera longitud de onda corresponde a la absorción del ion nitrato, mientras que la segunda al remanente de MO en la solución suelo, dado que el rendimiento no es completo.

Finalmente, se realiza un ensayo para determinar la mínima proporción de MO aceptable para que no interfiera con la metodología. Para ello, se ensaya con las proporciones anteriormente descritas y un porcentaje de MO que va en disminución progresiva hasta el mínimo aceptable.

2.7. Preparación de muestras

Las muestras se secan al aire por 1-2 días. Luego, se hacen pasar por un cuarteador manual de acero inoxidable (figura 44). Se separan las fracciones en dos bandejas: muestra y contramuestra. Las contramuestras se almacenan a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Se colocan las muestras en una placa Petri y se llevan a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ para análisis de metales y parámetros físicos, o a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para análisis de especies volátiles (figura 44). La temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ garantiza que las especies volátiles nitrogenadas, sulfuradas o fosforadas no se desprendan del suelo (Rios, 2013). El tiempo de secado es de 24 horas y luego se colocan las placas en un desecador con sílica gel.

Se coloca la totalidad de la muestra seca en un mortero de porcelana con pilón. Se realiza la molienda hasta obtener partículas finas de suelo. Luego, se hace pasar cada fracción molida a través de un tamiz de 2 mm. Se agita linealmente y se recolecta la fracción que pasó el tamiz. La fracción atrapada en la malla se descarta. Finalmente, se trasvasa a una botella ámbar y se coloca en un desecador con sílica gel (figura 44).



Figura 44. Preparación de muestras de suelo
De esquina superior izquierda en sentido horario: cuarteo, secado en estufa, molienda y tamizado, y almacenaje de las muestras preparadas

2.8. Análisis físicos de las muestras de suelo

2.8.1. Determinación de textura

Se pesa 80 g de muestra y se añade 125 mL de una solución de hexametáfosfato de sodio 40 g/L. Se agita durante 1 a 2 minutos y se deja reposar por 24 horas. Luego, se agita vigorosamente durante 5 minutos y la mezcla se trasvasa cuantitativamente a una probeta de 1 L. Se completa el volumen con agua desionizada. Se cubre con Parafilm® y se agita de lado a lado por 1 minuto. Se toman lecturas de densidad y temperatura a tiempos definidos. Se realiza un blanco con 125 mL de solución de hexametáfosfato de sodio 40 g/L. El análisis se realiza por duplicado.

2.8.2. Determinación de humedad

Se pesa entre 1 y 1,5 g de una muestra seca al aire en un crisol de porcelana y se coloca en una estufa a 105 °C por 24 horas. Luego, se enfría y pesa, y la humedad se calcula por pérdida de peso. El análisis se realiza por triplicado. (ASTM, 2013c)

2.9. Análisis químicos de las muestras de suelo

2.9.1. Determinación de conductividad eléctrica y de potencial de hidrógeno

Se realiza una extracción 1:5 suelo/agua (Sonmez *et al.*, 2008). Se pesa 12 g de suelo preparado y se añade 60 mL de agua desionizada. Se agita vigorosamente durante 1 hora y se deja reposar por 24 horas. Al día siguiente, se filtra la mezcla al vacío de 3 a 4 veces; se centrifuga la mezcla filtrada a 4000 rpm por 10 minutos y se obtiene una solución transparente. La solución suelo se coloca en un tubo de ensayo de 50 mL y se realizan mediciones de CE por triplicado.

El mismo extracto se coloca en un vaso de 100 mL y se realizan mediciones de pH por triplicado. (Sonmez *et al.*, 2008)

2.9.2. Determinación de materia orgánica

Se pesa entre 1 y 1,5 g de suelo tamizado y seco a 105 °C en un crisol de porcelana. Se coloca en una mufla a 450 °C por 3 horas. Se deja enfriar el crisol, se coloca en un desecador con sílica gel hasta el día siguiente y se pesa. El análisis se realiza por triplicado. (ASTM, 2013c)

2.9.3. Determinación de carbono inorgánico

El mismo crisol del apartado (2.9.2.) se coloca en una mufla a 750 °C por 3 horas. Se deja enfriar el crisol, se coloca en un desecador con sílica gel hasta el día siguiente y se pesa. El análisis se realiza por triplicado. (ASTM, 2013c)

2.9.4. Determinación de sodio, potasio y magnesio

Se realiza una extracción 1:1 suelo/agua (Sonmez *et al.*, 2008). Se pesa 250 g de suelo y se añade 250 mL de agua desionizada. La solución suelo se preserva con HNO₃ a pH 2 y se almacena en un frasco de vidrio de 250 mL. Se emplea el método del estándar externo. Se prepararan diluciones de una solución estándar para cada elemento y se compararan con las lecturas de las muestras por AAS. El análisis se realiza por triplicado con un blanco de HNO₃ 0,5 mol/L. El rango de la curva de calibración del sodio es de 0 a 80 mg/L, del potasio es de 0 a 400 mg/L y de magnesio es de 0 a 10 mg/L.

2.9.5. Determinación de calcio

Se emplea el mismo extracto del apartado (2.9.5.). Para la determinación de calcio se emplea el método de adición estándar. Se realiza primero una prueba para determinar la concentración aproximada de calcio en cada muestra con el método del estándar externo. Luego, se realizan adiciones de una solución estándar certificada a un volumen constante de muestra problema. Se toman 4 puntos por curva de calibración y el análisis se realiza por triplicado con un blanco de HNO₃ 0,5 mol/L. El rango de la curva de calibración del calcio es de 0 a 5 mg/L.

2.9.6. Determinación de cloruros

Se realiza una extracción 1:3 suelo/agua. Se pesa 100 g de suelo y se añade 300 mL de agua desionizada. Se realiza el mismo procedimiento de extracción del apartado (2.9.1.). Cada muestra se titula contra una solución de AgNO_3 estandarizada empleando K_2CrO_4 como indicador. El viraje es de amarillo a marrón-rojizo. El análisis se realiza por triplicado con un blanco. (ASTM, 2008)

2.9.7. Determinación de sulfatos y nitratos

Se toma una alícuota del mismo extracto del apartado (2.9.6.) y se digiere la materia orgánica con H_2O_2 al 6 % en una proporción solución suelo/ H_2O_2 1:1 v/v. Se deja reposar hasta el día siguiente protegido de la luz. Luego, se elimina el H_2O_2 calentando a 60 °C hasta que cese la formación de burbujas. Se trasvasa a una fiola, se preserva con HCl a pH 2 y se enrasa. (Palmer y Troeh, 1989)

Para la determinación de nitratos se realiza una curva de calibración de 0 a 7 mg/L y se comparan con las lecturas de las muestras a 220 y 275 nm. La lectura a 220 nm corresponde a la absorción del ión nitrato más la MO, valor que se corrige con una segunda medición a 275 nm para MO. El análisis se realiza por triplicado. (Vinelli, 2012)

Para la determinación de sulfatos se preparan una curva de calibración de 0 a 40 mg/L. A cada solución estándar o muestra se le añade una solución buffer ácida y cristales de BaCl_2 hasta observar precipitación completa; se agita vigorosamente por 1 minuto. Se deja reposar y se mide la absorbancia a 420 nm a los 5 minutos. Se corrigen interferencias de color o turbidez de la muestra original, sin la eliminación completa de la turbidez del precipitado formado, realizando otra medición a 420 nm con el mismo procedimiento pero sin añadir el BaCl_2 . El análisis se realiza por triplicado. (Indecopi, 2008; Vinelli, 2012)

2.9.8. Análisis elemental por espectrometría de FRX

Se colocan 2 g de suelo preparado en un pastillero con un film de polipropileno SpectroMembrane®. Se coloca el protector y se siguen las siguientes condiciones para el análisis multi-elemental: voltaje 40 kV, corriente 13 mA, no se emplea vacío ni filtros, tiempo de barrido 1 minuto.

Los espectros son observados en tiempo real mediante el *software* S1PXRF y procesados por el *software* Bruker Spectra Artax, versión 7.4.0.0. La finalidad de este análisis es solo cualitativa. Esto es de especial interés en el estudio del suelo para determinar la composición de los minerales de arcilla. (McLaren *et al.*, 2012)

2.9.9. Determinación de la relación C/N

Se pesa 0,5 g de muestra de suelo preparada en un crisol de porcelana especial. Se coloca en el autosampler del analizador C/N modelo Trumac marca Leco®. Los análisis de las muestras de suelo son por triplicado; los estándares de EDTA y blancos son pasados 5 veces cada uno.

2.10. Análisis químicos de las muestras de agua

2.10.1. Determinación de conductividad eléctrica, pH y turbidez

Se emplea la norma ASTM D1125-95 para CE, y para la medición de pH se emplea la norma ASTM D1293-12. Al llegar las muestras al laboratorio, se realiza el análisis de CE y pH por triplicado. Se analiza la turbidez de las muestras de agua por triplicado empleando el procedimiento del apartado (2.6.2.).

2.10.2. Determinación de parámetros químicos de agua

Se emplean los métodos y condiciones validadas para el análisis de suelo (apartados 2.9.1. a 2.9.8.)

2.11. Análisis estadístico y geográfico de datos

Dado que muchos de los análisis son rutinarios, se diseñan algoritmos en el *software Visual Basic for Excel* versión 2010, de manera que las variables, parámetros e incertidumbres sean calculados automáticamente.

Se emplea el *software ArcGIS* versión 10.2 para la localización espacial con sistemas de información geográfica. Los puntos de muestreo son georreferenciados empleando un sistema de GPS e inmediatamente importados al *software Google Earth* versión 7.1.5.1557. Luego, se importan en el *software ArcGIS* versión 10.2. Para la elaboración de mapas, se emplean *shapes*, cartas y cuadrantes geográficos de la zonadisponibles en instituciones reconocidas como, IGN, MINEDU, MINAM, MTC, etc. y del proyecto bienal DGI 70245.0110 (Diagnóstico Ambiental de Represas en la Costa Peruana. Caso de estudio: la represa de Gallito Ciego).

Los resultados también son representados en 2D y 3D empleando el *software* estadístico IBM SPSS Statistics 21. En ellos, se representan las coordenadas de los puntos de muestreo en el plano XY y cada propiedad medida en el eje Z.

2.12. Lavado de material

Se diseña un sistema de lavado de material de vidrio por etapas. Primero, se enjuaga el material con agua corriente para eliminar algún remanente de sólidos. Luego, se remoja en una solución de lavado de Extran® alcalino por 10 horas. Se enjuaga con agua corriente hasta que la formación de burbujas desaparezca y se remoja en una solución de lavado de HCl 0,1 mol/L por 10 horas. Posteriormente, se enjuaga con agua corriente y luego se enjuaga con agua desionizada por 4 a 5 veces. Las soluciones de lavado se preparan en baldes de plástico de 20 L. Para el Extran® alcalino, se coloca 200 mL en 10 L de agua desionizada. La solución ácida se prepara de acuerdo a su concentración en 10 L de agua desionizada.

2.13. Disposición de residuos

Dada la filosofía del grupo de investigación, se tratan responsablemente los residuos a fin de minimizar los impactos ambientales y costos que traería su descarte. Se separan los residuos en dos tipos: de lavado y de análisis. Los residuos de lavado con Extran® o ácido se colocan en contenedores de plástico de 20 L y se rotulan de acuerdo a su pH. En el caso de los residuos de análisis se colocan en botellas de vidrio ámbar de 1 galón, separándolos de acuerdo al tipo de contaminante presente (acuoso o orgánico, elemento metálico o grupo de metales, solventes clorados, etc.). Luego de almacenarlos correctamente, se entregan al Almacén de la Sección Química para que proceda con la disposición y tratamiento final.



3. RESULTADOS

3.1. Validación de metodologías analíticas

3.1.1. Textura

En la tabla 14, se muestran los resultados de la aplicación de ambas metodologías del análisis de textura en el suelo en la muestra del laboratorio de RMN.

Tabla 14. Resultados de la validación de textura

Fracción	80 g		50 g		30 g	
	H	P	H	P	H	P
Arena (%)	41,12 ± 0,73	44,19 ± 0,91	32,96 ± 0,51	38,61 ± 7,52	28,57 ± 0,42	51,08 ± 12,83
Limo (%)	35,11 ± 0,16	34,46 ± 1,49	43,00 ± 1,92	38,00 ± 13,90	43,03 ± 0,42	26,83 ± 7,95
Arcilla (%)	23,78 ± 0,88	21,35 ± 2,40	24,04 ± 1,41	23,39 ± 6,39	28,40 ± 0,00	22,10 ± 4,88
Clase textural	Franco	Franco	Franco	Franco	V. Límite	Franco arcilloso

Leyenda: H (método del hidrómetro), P (Método de la pipeta), V. Límite (valor que cae en la zona de frontera entre dos tipos de suelo, en el triángulo de clases texturales).

Se obtuvo la curva densidad vs. tiempo que se repitió para todos los ensayos y se observa una tendencia inversa (figura 45). Las clases texturales de la tabla 14 se hallaron mediante el método gráfico usando el triángulo de clases texturales (figura 1) que consiste en la comparación de los porcentajes de arena, limo y arcilla.

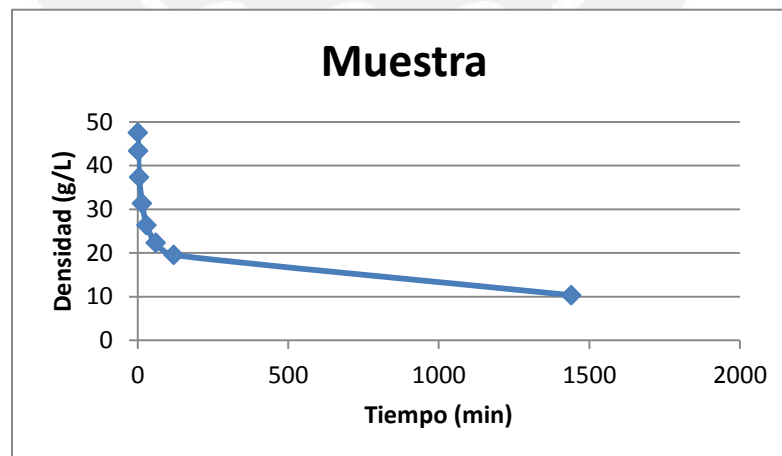


Figura 45. Ejemplo de una curva de sedimentación

Los resultados de la determinación del tiempo de sedimentación de la arena de cuarzo usada como referente se muestran en la tabla 15.

Tabla 15. Resultados del ensayo del tiempo de sedimentación de la arena

Tiempo (s)	Densidad (g/L)		
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3
20	8	7	---
30	7	6	6
40	6	6	6
50	6	6	5
60	6	6	5
70	6	6	5
80	6	6	5
90	5	6	5
100	5	5	5
110	5	5	5
120	5	5	5

3.1.2. Conductividad eléctrica y extracciones

En la tabla 16 se muestran los resultados de CE y pH. Se opta por soluciones más diluidas ya que frente a un suelo salino, existe una mayor concentración del catión Na^+ . Este catión induce al “error del sodio” en los electrodos de CE. A mayor volumen de agua empleado en la extracción, se podrá evitar este efecto.

Tabla 16. Comparación de proporciones de extracción suelo/agua m/v

	CE ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	pH
Extracto 1:1	$891,00 \pm 10,39$	$8,15 \pm 0,01$
Extracto 1:3	$427,50 \pm 27,58$	$8,37 \pm 0,06$
Extracto 1:5	$326,33 \pm 0,58$	$8,09 \pm 0,00$

Se realizó un monitoreo por CE a la filtración del extracto acuoso de proporción 1:5 m/v, con la finalidad de determinar la variación del parámetro (proporcional a la concentración de los iones) y cuál sería la última filtración (tabla 17).

Tabla 17. Monitoreo por conductividad eléctrica del número de filtraciones

Aspecto	Filtración	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Turbio	2	328	20,3
Turbio	3	327	18,3
Ligero turbio	4	328	19,7

Se midió la turbidez de un extracto de proporción 1:1 m/v para determinar si el número de filtraciones empleado (3 o 4) era suficiente para la solución suelo. Se obtuvo ($0,70 \pm 0,01$) NTU. Por lo tanto, la solución suelo es transparente.

Se realizó el análisis estadístico de los datos empleando un análisis de varianza (ANOVA) de una vía o factor y una prueba de Duncan para observar si existen diferencias significativas en las medias de las extracciones. Una vez obtenido el resultado de la prueba de hipótesis respectiva, se compararon métodos de extracción uno a uno empleando una prueba t para muestras independientes.

Primero, se evaluaron los datos a fin de obtener estadística descriptiva que sirva como primera referencia para los análisis posteriores. En la tabla 18, se puede apreciar que las mayores desviaciones y error típico se daban en las muestras con proporción 1:1 suelo/agua. Esto es de esperarse pues a mayor concentración de iones (y del catión sodio) se generan mayores fluctuaciones en las lecturas del electrodo.

Solo se tomaron 2 de los 3 valores en la proporción 1:3 debido a que uno se alejaba considerablemente de los demás datos y fue descartado mediante una prueba Q.

Tabla 18. Análisis por estadística descriptiva de los datos de extracción

Dilución	N	Media	Desviación típica	Error típico	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
0,20	6	352,17	34,219	13,970	316,26	388,08	326	413
0,33	2	427,50	27,577	19,500	179,73	675,27	408	447
1,00	7	901,86	95,195	35,980	813,82	989,90	710	983
Total	15	618,73	283,043	73,081	461,99	775,48	326	983

Se realizó una ANOVA de un factor tomando en cuenta la siguiente prueba de hipótesis para las medias:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \neq \mu_3$$

Tabla 19. ANOVA de un factor para evaluar los métodos de extracción

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	1060600,743	2	530300,371	104,342	0,000
Intra-grupos	60988,190	12	5082,349		
Total	1121588,933	14			

En la tabla 19, como p-valor < 0,05 (al 5% como nivel de significancia), se rechaza H_0 y, entonces, las medias son distintas. Esto confirma que, por los métodos de extracción empleados, se obtiene distintos resultados de conductividad eléctrica y cada solución debe ser analizada una a una.

Entonces, a continuación se realizó una prueba t para cada par de proporciones de extracción. Se evaluaron mediante pruebas de hipótesis para la varianza si existen diferencias estadísticamente.

Proporción 1:3 vs 1:5

Se realizó una primera prueba t para muestras independientes evaluando ambas proporciones de extracción y se obtuvieron los resultados de la tabla 20.

Tabla 20. Prueba t para muestras independientes, proporciones de extracción 1:3 y 1:5

		Prueba de Levene para la igualdad de varianzas		Prueba T para la igualdad de medias						
		F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Error típ. de la diferencia	95% Intervalo de confianza para la diferencia	
									Inferior	Superior
CE	Se han asumido varianzas iguales	,195	,674	2,779	6	,032	75,333	27,112	8,994	141,673
	No se han asumido varianzas iguales			3,140	2,175	,079	75,333	23,988	-20,303	170,969

Se realiza la siguiente prueba de hipótesis para la varianza:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$$

De la tabla 20, como p-valor > 0,05, se acepta H_0 y, entonces, las varianzas son iguales. Es decir, ambos métodos poseen la misma precisión.

Ahora se efectúa una prueba de hipótesis para las medias:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

De la tabla 21, como p -valor $< 0,05$, se rechaza H_0 y, entonces, las medias son distintas. Es decir, al momento de extraer en proporción 1:3 se obtienen distintos resultados que con la extracción 1:5, lo cual ya se había comprobado desde un inicio. En conclusión, las extracciones 1:3 y 1:5 poseen la misma precisión y para la determinación de CE conviene extraer por cualquiera de los dos métodos.

Al realizar la prueba t a los dos pares restantes de proporciones de extracción (1:1 vs 1:5 y 1:1 vs 1:3) se obtuvieron exactamente los mismos resultados en las pruebas de hipótesis, siguiendo el mismo modelo mostrado. Entonces, cualquiera de los métodos de extracción posee la precisión deseada en las mediciones de conductividad eléctrica. Sin embargo, si se quiere remitir al método que posee la mejor precisión, se puede establecer que las proporciones 1:3 y 1:5 son las que poseen la menor variabilidad en cuanto a desviación típica se refiere. Y por ello, ambos son estadísticamente recomendables.

Se realizó una prueba para determinar si existe variación en la CE para muestras que eventualmente necesiten centrifugación. Estos últimos resultados se muestran en la tabla 17. Los datos sin centrifugar corresponden a la tabla 21.

Tabla 21. Monitoreo de la variación de conductividad eléctrica

Extracto	Conductividad eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	
	Con centrifugación	Sin centrifugación
1:1	$872,00 \pm 0,00$	$891,00 \pm 10,39$
1:3	$457,33 \pm 1,15$	$427,50 \pm 27,58$
1:5	$325,67 \pm 0,58$	$326,33 \pm 0,58$

Para evaluar estadísticamente la variación de la conductividad eléctrica, se realizó nuevamente una ANOVA de un factor y una prueba t para cada proporción de extracción, evaluándose resultados con y sin centrifugar de una muestra problema.

Proporción 1:1

En la tabla 22, se observa la comparación de medias y desviación mediante estadística descriptiva con los datos con centrifugación y sin ella. Se observó una mayor desviación en las muestras sin centrifugar y un error típico moderado. Si bien estos no son datos concluyentes se recurre a la siguiente prueba de ANOVA.

Tabla 22. Análisis por estadística descriptiva de los datos de centrifugación

	N	Media	Desviación típica	Error típico	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
Sin centrifugar	3	891,00	10,392	6,000	865,18	916,82	885	903
Centrifugando	3	872,00	3,000	1,732	864,55	879,45	869	875
Total	6	881,50	12,454	5,084	868,43	894,57	869	903

Tabla 23. ANOVA de un factor para los datos de centrifugación

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	541,500	1	541,500	9,256	0,038
Intra-grupos	234,000	4	58,500		
Total	775,500	5			

Se realizó la siguiente prueba de hipótesis para las medias:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

En la tabla 23 se observa que p-valor < 0,05, por lo tanto, se rechaza H_0 y se concluye que las medias son distintas. Esto indica que existen diferencias significativas en las mediciones de conductividad eléctrica con y sin centrifugación del extracto.

Tabla 24. Prueba t para la proporción de extracción 1:1 con y sin centrifugación

Prueba de muestras independientes

		Prueba de Levene para la igualdad de varianzas		Prueba T para la igualdad de medias						
		F	Sig.	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Error típ. de la diferencia	95% Intervalo de confianza para la diferencia	
									Inferior	Superior
CE	Se han asumido varianzas iguales	7,200	,055	3,042	4	,038	19,000	6,245	1,661	36,339
	No se han asumido varianzas iguales			3,042	2,331	,077	19,000	6,245	-4,525	42,525

Se realizó una prueba de hipótesis para luego comparar con los datos de la tabla 24, para las varianzas:

$$\sigma_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$\sigma_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$$

Como $p\text{-valor} > 0,05$, entonces las varianzas son iguales. La prueba de las medias sale exactamente como en el caso anterior (distintas). Por lo tanto, se concluye que existen diferencias significativas al momento de centrifugar en la muestra de proporción de extracción 1:1.

3.1.3. Potencial de hidrógeno

Para el extracto 1:1 se obtuvo una CE de $(365,00 \pm 6,24) \mu\text{S/cm}$ a 16°C . La medición difiere considerablemente de lo obtenido en las secciones anteriores, pues el electrodo no llega a sumergirse completamente. La medición de pH, por supuesto, se vio también alterada. Por lo tanto, se decidió seguir empleando el mismo extracto de CE. Se realizó una ANOVA para los datos de pH medidos en el extracto obtenido en la parte anterior.

Tabla 25. Análisis por estadística descriptiva de los resultados de pH

Dilución	N	Media	Desviación típica	Error típico	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
0,20	3	8,0900	0,00000	0,00000	8,0900	8,0900	8,09	8,09
0,33	2	8,3650	0,06364	0,04500	7,7932	8,9368	8,32	8,41
1,00	3	8,1567	0,00577	0,00333	8,1423	8,1710	8,15	8,16
Total	8	8,1838	0,11856	0,04192	8,0846	8,2829	8,09	8,41

Tabla 26. ANOVA de un factor para los resultados de pH

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	0,094	2	0,047	57,249	0,000
Intra-grupos	0,004	5	0,001		
Total	0,098	7			

En la tabla 25, se puede apreciar que existen ligeras desviaciones entre las mediciones de pH para cada uno de los extractos. En la tabla 26, se muestra los resultados de aplicar la siguiente prueba de hipótesis para las medias.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

Como p -valor < 0.05 , se rechaza H_0 y se concluye que las medias son distintas en cada uno de los extractos. Es decir, la medición de pH puede ser comparada entre los distintos extractos a fin de obtener el más favorable con menor variabilidad.

Al realizar el mismo análisis estadístico de prueba t como en las partes anteriores, se concluye que la medición de pH depende del tipo de extracción y que sus resultados deben ser reportados de esa manera no siendo comparables entre tipos de extracción.

3.1.4. Metales disponibles

En la figura 46 se observa la curva de calibración obtenida para el sodio en el método del estándar externo y el método de adición estándar. Los resultados de la ecuación de la recta y tendencias para ambos métodos se muestran en la tabla 27.

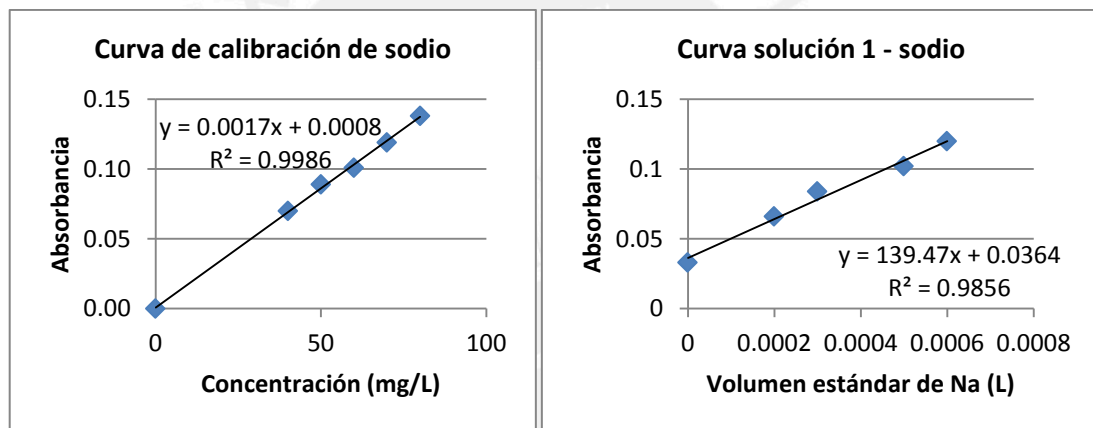


Figura 46. Curvas de calibración de sodio
Método del estándar externo (izquierda) y método de adición estándar (derecha)

Tabla 27. Ecuación de la recta de las curvas de calibración para los metales

Metal	Método	Ecuación de la recta	R ²	Número de réplicas
Na	EE	$0,0017x + 0,0008$	0,9986	4
	AE	$139,47x + 0,0364$	0,9856	4
K	EE	$0,0017x - 0,0071$	0,9991	4
	AE	$171,85x + 0,0384$	0,9973	4
Ca	EE	$0,0409x - 0,0012$	0,9992	4
	AE	$5215,4x + 0,0485$	0,9984	4
Mg	EE	$0,0246x + 0,0057$	0,9977	4
	AE	$2016,4x + 0,0427$	0,9789	4

Leyenda: EE (método del estándar externo), AE (método de adición estándar)

En EE, se grafica absorbancia vs. concentración (mg/L).

En AE, se grafica absorbancia vs. volumen del estándar del metal (mL)

En la tabla 28, se muestran los resultados obtenidos a partir de la validación de los metales disponibles.

Tabla 28. Resultados de la validación para el análisis de metales disponibles

Sol.	Método	Na (mg/L)	K (mg/L)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)
1	AE	67,030 ± 3,417	27,853 ± 0,987	14,733 ± 0,471	10,640 ± 0,636
	EE	50,710 ± 0,000	15,940 ± 0,000	12,817 ± 0,283	9,700 ± 0,080
2	AE	146,293 ± 10,128	97,310 ± 12,127	68,0367 ± 4,778	13,530 ± 1,614
	EE	115,290 ± 0,000	74,763 ± 1,175	77,8033 ± 0,941	15,813 ± 0,058
3	AE	141,703 ± 7,676	67,727 ± 8,551	138,543 ± 5,552	24,007 ± 2,050
	EE	109,673 ± 0,566	53,980 ± 0,675	143,770 ± 8,150	28,900 ± 0,156
4	AE	329,927 ± 15,202	239,587 ± 29,416	273,750 ± 19,018	81,313 ± 13,484
	EE	252,023 ± 1,132	201,463 ± 1,154	362,510 ± 28,420	113,490 ± 1,039

Leyenda. AE: Método de adición estándar. EE: Método del estándar externo

Para la validación del análisis de sodio, se observa una mayor desviación típica para los datos obtenidos por el método de adición estándar (tabla 29). Con esta primera consideración, se realizará un análisis de varianza de una vía y posteriormente las pruebas T correspondientes a cada solución.

Tabla 29. Análisis de varianza univariante para análisis de Na

Origen	Suma de cuadrados tipo III	gl	Media cuadrática	F	Sig.	Eta al cuadrado parcial
Modelo	725408,683 ^a	8	90676,085	1675,532	0,000	0,999
Solución	174225,915	3	58075,305	1073,128	0,000	0,995
Método	8728,115	1	8728,115	161,280	0,000	0,915
Solución * Método	3188,165	3	1062,722	19,637	0,000	0,797
Error	811,767	15	54,118			
Total	726220,450	23				

a. R cuadrado = 0,999 (R cuadrado corregida = 0,998)

Se realizó la siguiente prueba de hipótesis para las medias:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

En la tabla 29 se observa que p-valor < 0,05, por lo tanto, se rechaza H_0 y se concluye que las medias son distintas. Esto indica que existe interacción entre los factores como método y solución y deben ser analizados de forma dependiente. Dado que se

encontró interacción entre ambos, se forzó una segunda ANOVA ya que se hace dependiente.

Tabla 30. Resultados de estadísticos descriptivos para la ANOVA de sodio

Número de muestras	Réplicas	Media	Desviación típica	Error típico	Intervalo de confianza para la media al 95%		Mínimo	Máximo
					Límite inferior	Límite superior		
1	3	67,0300	3,41743	1,97305	58,5406	75,5194	64,87	70,97
2	3	146,2933	10,12775	5,84726	121,1346	171,4520	138,46	157,73
3	3	141,7033	7,67587	4,43167	122,6354	160,7713	136,69	150,54
4	3	329,9267	15,20242	8,77712	292,1618	367,6916	312,60	341,03
5	3	50,7100	,00000	,00000	50,7100	50,7100	50,71	50,71
6	2	115,2900	,00000	,00000	115,2900	115,2900	115,29	115,29
7	3	109,6733	,56580	,32667	108,2678	111,0789	109,02	110,00
8	3	252,0233	1,13161	,65333	249,2123	254,8344	251,37	253,33
Total	23	153,1591	92,11971	19,2082	113,3236	192,9947	50,71	341,03

Tabla 31. Resultados de la ANOVA de un factor para sodio

	Suma de cuadrados	gl	Media cuadrática	F	Sig.
Inter-grupos	185881,141	7	26554,449	490,679	0,000
Intra-grupos	811,767	15	54,118		
Total	186692,908	22			

Se realizó la siguiente prueba de hipótesis para las medias:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

En la tabla 31 se observa que p-valor < 0,05, por lo tanto, se rechaza H_0 y se concluye que las medias son distintas. Esto indica que existen diferencias significativas en las mediciones de sodio en función al método seguido. En la prueba de Duncan se confirma la interacción. Por lo tanto, la metodología se hace dependiente de un rango previamente validado al depender de ambos factores. Se realizó una prueba t para cada una de las soluciones. En las cuatro soluciones se encontraron los mismos resultados: ambos métodos poseen resultados con varianzas distintas y medias estadísticamente distintas. Se repitió el análisis estadístico antes descrito para K, Ca y Mg. La interpretación de estos análisis se muestra en las tabla 32.

Tabla 32. Resultados del análisis estadístico para la validación de metales disponibles

Criterios	Sodio		Potasio		Calcio		Magnesio	
	AE	EE	AE	EE	AE	EE	AE	EE
Precisión (σ)								
Solución 1	3,42	0,00	0,99	0,00	0,47	0,28	0,64	0,08
Solución 2	10,13	0,00	12,13	1,18	4,78	0,94	1,61	0,06
Solución 3	7,68	0,57	8,55	0,68	5,56	8,15	2,05	0,16
Solución 4	15,20	1,13	29,42	1,15	19,08	28,42	13,48	1,04
Exactitud (%)								
Solución 1	52,09	87,31	99,04	79,70	92,53	90,89	95,69 %	92,10 %
Prueba t bilateral	Medias distintas	No realizada	No realizada	No realizada	Medias distintas	Medias distintas	Medias iguales	Medias distintas
Solución 2	52,72	84,71	79,52	93,45	94,97	93,90	88,08 %	89,91 %
Prueba t bilateral	Medias distintas	No realizada	Medias iguales	Medias distintas	Medias iguales	Medias distintas	Medias iguales	Medias distintas
Solución 3	53,28	84,33	86,73	89,89	94,68	97,46	76,47 %	97,37 %
Prueba t bilateral	Medias distintas	Medias distintas	Medias iguales	Medias distintas	Medias iguales	Medias iguales	Medias distintas	Medias distintas
Solución 4	47,23	83,30	98,66	82,96	86,82	90,20	78,99 %	89,75 %
Prueba t bilateral	Medias distintas	Medias distintas	Medias iguales	Medias distintas	Medias iguales	Medias iguales	Medias iguales	Medias distintas
Errores	Positivos	Positivos	Positivos	Negativos	Negativos	Positivos	Negativos	Positivos
Especificidad	Especies absorbentes	Aceptable, errores de soluciones	Poca, mala tendencia	Aceptable, ionización	Buena tendencia	Mala, especies absorbentes	Buena, errores negativos	Mala, errores positivos
Límite de detección (mg/L)	0,20		0,20		1,00		0,25	
Límite de cuantificación (mg/L)	18,13		22,07		1,00		2,00	
Rango lineal (mg/L)	0 – 80		0 – 400		0 – 5		0 – 10	
Robustez	Poca	Robusto	Poca	Robusto	Mediana	Mediana	Mediana	Robusto
Sensibilidad (mg/L)	1,70		5,00		0,09		0,19	
Rango validado (mg/L)	45 – 216		22 – 243		1 – 5		2 – 10	
Parámetros de ensayo en AAS								
Flama	Aire – acetileno		Aire – acetileno		Aire – acetileno		Aire – acetileno	
Longitud de onda (nm)	330,20		404,4		422,70		202,60	
Slit	0,70		0,70		0,70		0,70	
Ruido	0,63		1,90		1,00		3,90	
Nebulizador	Flow spoiler		Impact bead		Flow spoiler		Flow spoiler	

Legenda: AE: Método de adición estándar. EE: Método del estándar externo.

3.1.5. Sulfatos y nitratos

En la tabla 33, se muestran los resultados obtenidos de la validación de la metodología para metales disponibles. Las curvas de calibración se muestran en la figura 47. En la figura 48, se observa el espectro de UV-VIS con tratamiento y sin tratamiento de la materia orgánica. Las longitudes de onda que se monitorearon son 220 y 275 nm para nitratos y 420 nm para sulfatos.

Tabla 33. Resultados de la validación del análisis de sulfatos y nitratos

Solución	Sulfatos (mg/L)	Nitratos (mg/L)
1	58,05 ± 0,72	24,81 ± 0,17
2	213,29 ± 0,44	48,43 ± 0,80
3	568,17 ± 1,34	112,22 ± 0,21
4	643,47 ± 0,77	188,75 ± 0,48

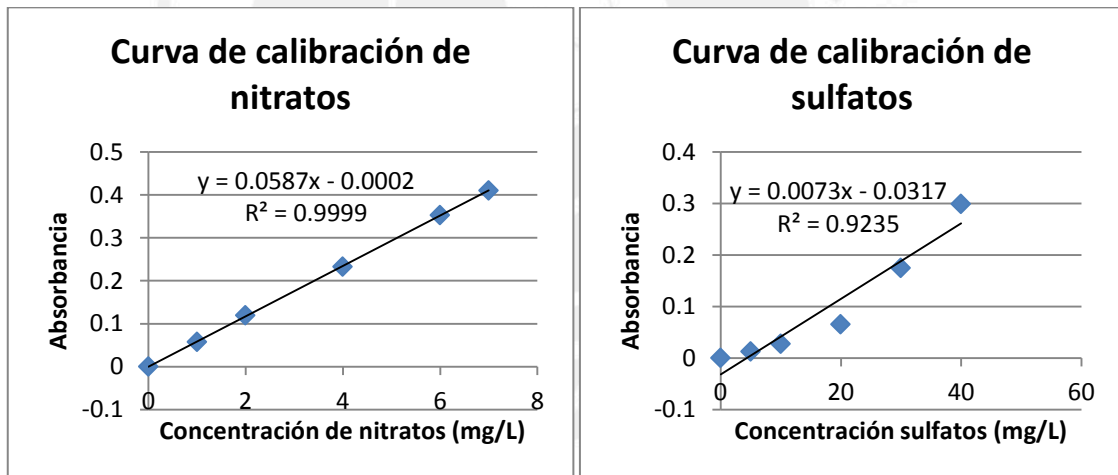


Figura 47. Curvas de calibración de sulfatos y nitratos

En la figura 47, se observa el comportamiento lineal de la curva de calibración de nitratos y un comportamiento semi-lineal en su contraparte para sulfatos. El R^2 obtenido es mayor a 0,9 y se acepta aún como un buen comportamiento lineal.

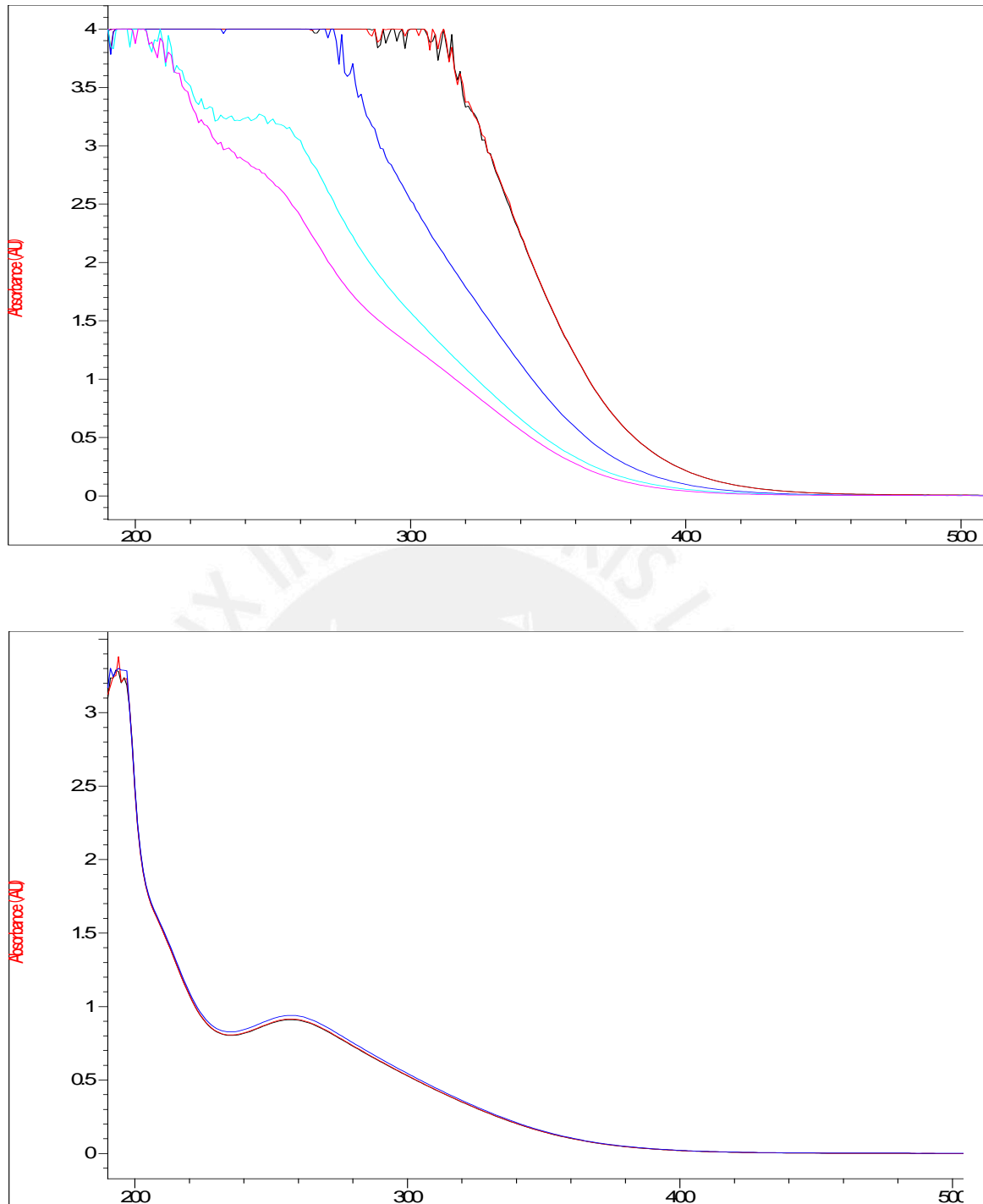


Figura 48. Espectros UV-VIS sin tratamiento (arriba) y con tratamiento (abajo)

En la figura 48, se muestran los espectros de UV-VIS con y sin tratamiento con H_2O_2 . La curva roja proviene de la solución 4, la curva azul de la solución 3, la curva celeste de la solución 2 y la curva rosada de la solución 1. Se observa que en la parte superior, las curvas tuvieron una fuerte absorbancia debido a la fuerte absorción de la materia orgánica. Esta interferencia fue eliminada con el tratamiento como se muestra en la parte inferior de la figura. Así, se lograron bandas definidas a 220 y 275 nm.

Ambos métodos aplicados son normados por la ASTM. Es por ello que el análisis estadístico se limitó a verificar la precisión y exactitud de cada metodología. Los resultados de ambos parámetros de validación se muestran en la tabla 34.

Tabla 34. Parámetros estadísticos para validación del análisis de sulfatos y nitratos

	Solución 1	Solución 2	Solución 3	Solución 4
Precisión				
Sulfatos	0,72	0,44	1,33	0,77
Nitratos	0,17	0,80	0,20	0,48
Exactitud (%)				
Sulfatos	97,10	96,93	98,50	98,80
Nitratos	91,31	97,51	94,35	95,00

3.2. Análisis físicos de suelo

3.2.1. Textura

En la tabla 35, se muestran los resultados de la determinación de textura para las 14 estaciones de muestreo de suelo.

Tabla 35. Resultados de la determinación de textura

Est	Agosto 2013				Agosto 2014			
	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Clase textural	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)	Clase textural
1	88,35 ± 1,20	5,63 ± 0,88	6,02 ± 0,32	Arenoso	87,95 ± 0,00	5,45 ± 0,00	6,60 ± 0,00	Arenoso
2	92,95 ± 0,00	2,50 ± 0,00	4,55 ± 0,00	Arenoso	---	---	---	---
3	90,90 ± 0,00	3,75 ± 0,00	5,35 ± 0,00	Arenoso	90,67 ± 0,32	3,35 ± 0,57	5,98 ± 0,88	Arenoso
4	79,65 ± 0,00	10,63 ± 0,88	9,72 ± 0,88	Arenoso franco	60,50 ± 0,57	22,90 ± 0,57	16,60 ± 0,00	Franco arenoso
5	65,45 ± 0,00	16,25 ± 0,00	18,30 ± 0,00	Franco arenoso	75,10 ± 0,00	12,05 ± 0,00	12,85 ± 0,00	Arenoso franco
6	79,65 ± 0,88	8,75 ± 0,00	10,98 ± 0,88	Arenoso franco	82,50 ± 1,20	4,15 ± 1,20	12,50 ± 0,00	Arenoso franco
7	65,28 ± 0,88	15,00 ± 0,00	19,72 ± 0,88	Franco arenoso	74,20 ± 0,00	7,05 ± 0,00	18,75 ± 0,00	Arenoso franco
8	92,95 ± 0,00	2,50 ± 0,00	4,55 ± 0,00	Arenoso	93,40 ± 0,00	1,25 ± 0,00	5,35 ± 0,00	Arenoso
9	90,45 ± 0,00	5,00 ± 0,00	4,55 ± 0,00	Arenoso	93,40 ± 0,00	2,50 ± 0,00	4,10 ± 0,00	Arenoso
10	93,40 ± 0,00	3,75 ± 0,00	2,85 ± 0,00	Arenoso	92,50 ± 0,00	1,70 ± 0,00	5,80 ± 0,00	Arenoso
11	64,20 ± 0,00	19,38 ± 0,88	16,43 ± 0,88	Franco arenoso	74,60 ± 1,20	10,85 ± 1,20	14,55 ± 0,00	Arenoso franco
12	79,88 ± 0,32	11,02 ± 0,32	9,10 ± 0,00	Arenoso franco	72,15 ± 0,00	19,83 ± 0,88	8,03 ± 0,88	Arenoso franco
13	90,63 ± 0,88	6,25 ± 0,00	3,12 ± 0,88	Arenoso	92,78 ± 0,88	2,32 ± 0,88	4,90 ± 0,00	Arenoso
14	30,90 ± 0,00	36,88 ± 0,88	32,23 ± 0,88	Franco arcilloso	34,65 ± 0,00	36,70 ± 0,00	28,65 ± 0,00	Franco arcilloso

3.2.2. Densidad aparente y humedad

En la tabla 36 se muestran los resultados de la determinación de DA y humedad.

Tabla 36. Resultados de la determinación de densidad aparente y humedad

Estación de muestreo	Agosto 2013		Agosto 2014	
	Densidad aparente (g/cm ³)	Humedad (%)	Densidad aparente (g/cm ³)	Humedad (%)
1	1,41	1,33 ± 0,13	1,15 ± 0,03	0,67 ± 0,04
2	1,30	2,36 ± 0,43	---	---
3	1,30	6,50 ± 0,03	1,18 ± 0,01	0,82 ± 0,05
4	1,46	16,21 ± 0,54	0,84 ± 0,02	12,78 ± 0,88
5	1,46	16,17 ± 0,33	1,10 ± 0,03	2,71 ± 0,01
6	---*	3,26 ± 0,25	---*	0,72 ± 0,08
7	---*	4,06 ± 0,17	---*	5,27 ± 0,14
8	1,26	6,98 ± 0,48	1,27 ± 0,04	1,44 ± 0,05
9	1,38	3,80 ± 0,15	1,35 ± 0,03	3,43 ± 0,03
10	1,35	6,48 ± 1,36	1,28 ± 0,03	8,01 ± 0,07
11	---*	2,48 ± 0,18	---*	0,96 ± 0,17
12	1,37	0,62 ± 0,03	1,31 ± 0,01	0,64 ± 0,03
13	1,36	0,68 ± 0,09	1,26 ± 0,05	0,42 ± 0,08
14	1,27	15,98 ± 0,15	---*	3,46 ± 0,07

Leyenda: *No se realizó la medición debido a que el suelo era compacto.

3.3. Análisis químicos de suelos

3.3.1. Conductividad eléctrica y potencial de hidrógeno

En la tabla 37 se muestran los resultados de la determinación de CE y pH.

Tabla 37. Resultados de la determinación de CE y pH

Estación	Agosto 2013		Agosto 2014	
	CE (dS/m)	pH	CE (dS/m)	pH
1	4,12 ± 0,01	7,73 ± 0,09	24,30 ± 0,08	7,74 ± 0,04
2	28,88 ± 0,11	7,59 ± 0,03	---	---
3	34,65 ± 0,21	7,39 ± 0,09	30,83 ± 0,03	7,70 ± 0,02
4	7,48 ± 0,01	7,70 ± 0,10	16,64 ± 0,03	7,75 ± 0,01
5	7,61 ± 0,11	7,88 ± 0,03	34,51 ± 0,03	7,94 ± 0,02
6	4,73 ± 0,19	7,94 ± 0,01	5,86 ± 0,03	8,16 ± 0,03
7	3,59 ± 0,03	8,01 ± 0,01	5,20 ± 0,04	8,11 ± 0,03
8	12,29 ± 0,20	8,06 ± 0,08	24,41 ± 0,03	8,02 ± 0,04
9	5,64 ± 0,24	7,84 ± 0,02	7,15 ± 0,02	7,98 ± 0,03
10	14,93 ± 0,16	8,25 ± 0,04	12,90 ± 0,04	8,14 ± 0,01
11	3,32 ± 0,03	7,92 ± 0,04	6,77 ± 0,02	7,88 ± 0,01
12	7,65 ± 0,11	7,92 ± 0,03	6,58 ± 0,03	8,20 ± 0,01
13	5,77 ± 0,16	7,84 ± 0,02	4,23 ± 0,02	7,93 ± 0,01
14	1,91 ± 0,03	7,96 ± 0,02	3,29 ± 0,00	7,93 ± 0,02

3.3.2. Metales disponibles

En la tabla 38, se muestran los resultados de la determinación de metales disponibles (sodio, potasio, calcio y magnesio). Se observó que la concentración de sodio, calcio y magnesio se incrementó mientras que la concentración de potasio disminuyó considerablemente.

Tabla 38. Resultados de la determinación de metales disponibles

Est	Agosto 2013				Agosto 2014			
	Na (mg/kg)	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Na (mg/kg)	K (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Mg (mg/kg)
1	62,91 ± 0,61	9,36 ± 0,65	48,71 ± 0,15	15,48 ± 0,16	112,29 ± 0,83	12,29 ± 0,00	147,97 ± 0,53	25,85 ± 0,15
2	790,62 ± 0,44	45,62 ± 0,31	381,92 ± 0,94	112,59 ± 0,90	---	---	---	---
3	622,10 ± 0,00	44,73 ± 0,00	550,80 ± 0,68	89,25 ± 0,13	705,15 ± 0,00	28,81 ± 0,13	609,33 ± 0,57	103,88 ± 0,00
4	102,26 ± 0,09	16,88 ± 0,34	168,44 ± 0,29	24,58 ± 0,89	312,94 ± 0,20	12,84 ± 0,78	757,35 ± 0,82	111,53 ± 0,92
5	158,45 ± 0,53	14,73 ± 0,00	300,40 ± 0,47	62,16 ± 0,89	153,16 ± 0,55	ND	855,72 ± 0,91	79,52 ± 0,56
6	43,26 ± 0,00	6,44 ± 0,13	115,93 ± 0,32	19,66 ± 0,47	48,96 ± 0,68	ND	126,49 ± 0,97	16,90 ± 0,35
7	86,07 ± 0,61	5,84 ± 0,00	167,07 ± 0,17	29,01 ± 0,83	66,57 ± 0,00	ND	90,11 ± 0,76	14,78 ± 0,00
8	393,83 ± 0,00	10,58 ± 0,13	32,39 ± 0,49	14,23 ± 0,26	156,28 ± 0,73	ND	25,74 ± 0,25	8,36 ± 0,09
9	80,46 ± 0,61	10,36 ± 0,13	37,26 ± 0,94	12,67 ± 0,05	57,20 ± 0,68	ND	30,28 ± 0,16	6,40 ± 0,08
10	433,24 ± 0,12	23,70 ± 0,13	23,64 ± 0,56	18,34 ± 0,16	205,67 ± 0,00	9,18 ± 0,00	24,24 ± 0,92	15,13 ± 0,08
11	32,51 ± 0,30	2,29 ± 0,00	168,62 ± 0,50	12,89 ± 0,17	41,90 ± 0,68	ND	68,72 ± 0,06	10,01 ± 0,09
12	133,63 ± 0,17	8,95 ± 0,00	88,34 ± 1,01	13,57 ± 0,21	157,08 ± 0,55	ND	10,05 ± 0,05	11,11 ± 0,31
13	44,28 ± 0,06	2,58 ± 0,13	29,20 ± 0,07	6,52 ± 0,19	58,76 ± 0,00	ND	28,39 ± 0,36	7,91 ± 0,08
14	32,16 ± 0,00	7,70 ± 0,13	182,77 ± 0,25	9,94 ± 0,21	46,61 ± 0,68	ND	73,25 ± 0,73	14,31 ± 0,09

Leyenda: ND = Fuera del límite de detección

3.3.3. Relación de adsorción de sodio

En la tabla 39 se muestran los resultados de la determinación de la relación de adsorción de sodio (ecuación 1). Se observaron ligeras variaciones en la misma en el periodo de un año.

Tabla 39. Resultados de la determinación de la relación de adsorción de sodio

Estación	Relación de adsorción de sodio (SAR)	
	Agosto 2013	Agosto 2014
1	11,10 ± 0,11	12,05 ± 0,09
2	50,25 ± 0,07	---
3	34,77 ± 0,02	37,34 ± 0,02
4	10,41 ± 0,03	15,01 ± 0,01
5	11,76 ± 0,04	7,08 ± 0,03
6	5,25 ± 0,01	5,78 ± 0,08
7	8,69 ± 0,06	9,19 ± 0,03
8	81,57 ± 0,49	37,84 ± 0,23
9	16,10 ± 0,20	13,35 ± 0,16
10	94,56 ± 0,66	46,35 ± 0,54
11	3,41 ± 0,03	6,68 ± 0,11
12	18,72 ± 0,03	48,30 ± 0,39
13	10,48 ± 0,15	13,79 ± 0,07
14	3,28 ± 0,01	7,04 ± 0,11

3.3.4. Materia orgánica y carbono inorgánico

En la tabla 40 se muestran los resultados de la determinación de MO y carbono.

Tabla 40. Resultados de la determinación de materia orgánica y carbono inorgánico

Estación	Agosto 2013		Agosto 2014	
	Materia orgánica (%)	Carbono inorgánico (%)	Materia orgánica (%)	Carbono inorgánico (%)
1	1,53 ± 0,02	1,47 ± 0,04	1,46 ± 0,05	1,72 ± 0,06
2	1,33 ± 0,03	1,18 ± 0,03	---	---
3	2,36 ± 0,05	1,41 ± 0,01	1,49 ± 0,04	1,48 ± 0,02
4	2,28 ± 0,01	3,15 ± 0,09	3,90 ± 0,04	5,65 ± 0,12
5	3,38 ± 0,24	4,08 ± 0,14	2,85 ± 0,04	3,84 ± 0,05
6	2,54 ± 0,01	1,47 ± 0,07	1,64 ± 0,08	1,68 ± 0,02
7	2,44 ± 0,09	5,86 ± 0,07	2,10 ± 0,06	4,80 ± 0,04
8	1,03 ± 0,04	1,39 ± 0,04	0,87 ± 0,06	1,36 ± 0,04
9	1,08 ± 0,05	1,12 ± 0,03	0,67 ± 0,05	1,07 ± 0,11
10	0,81 ± 0,03	0,79 ± 0,04	0,86 ± 0,04	1,29 ± 0,01
11	2,65 ± 0,06	2,23 ± 0,01	2,03 ± 0,02	2,09 ± 0,05
12	1,00 ± 0,04	2,24 ± 0,04	0,82 ± 0,08	2,60 ± 0,08
13	1,62 ± 0,06	1,12 ± 0,03	1,35 ± 0,01	1,44 ± 0,05
14	5,93 ± 0,05	3,34 ± 0,02	4,52 ± 0,01	4,21 ± 0,07

3.3.5. Cloruros, sulfatos y nitratos disponibles

En la tabla 41, se muestran los resultados de la determinación de cloruros, sulfatos y nitratos disponibles.

Tabla 41. Resultados de la determinación de cloruros, sulfatos y nitratos disponibles

Est.	Agosto 2013			Agosto 2014		
	Cloruros (mg/kg)	Sulfatos (mg/kg)	Nitratos (mg/kg)	Cloruros (mg/kg)	Sulfatos (mg/kg)	Nitratos (mg/kg)
1	10,96 ± 0,00	91,40 ± 0,18	222,36 ± 0,24	39,72 ± 0,00	1606,00 ± 0,83	87,34 ± 0,74
2	412,73 ± 0,25	2078,99 ± 0,65	169,90 ± 1,04	---	---	---
3	259,43 ± 0,00	2074,68 ± 0,93	191,79 ± 0,01	216,06 ± 0,29	2057,04 ± 0,36	119,21 ± 0,98
4	36,65 ± 0,20	353,43 ± 0,46	247,46 ± 0,94	194,19 ± 0,00	1607,50 ± 0,58	29,63 ± 0,97
5	43,73 ± 0,20	655,34 ± 0,19	211,69 ± 1,12	96,63 ± 0,82	2376,00 ± 0,62	48,79 ± 0,88
6	14,62 ± 0,00	89,58 ± 0,09	219,78 ± 0,76	21,36 ± 1,00	946,53 ± 0,73	85,25 ± 1,08
7	29,45 ± 0,38	213,38 ± 0,09	191,40 ± 0,90	35,31 ± 0,00	773,82 ± 0,54	63,82 ± 1,63
8	179,53 ± 0,68	928,43 ± 0,48	247,87 ± 0,81	419,28 ± 0,00	1347,28 ± 0,76	121,60 ± 2,03
9	29,23 ± 0,00	128,87 ± 0,45	244,56 ± 0,80	75,03 ± 0,00	667,97 ± 0,33	99,16 ± 1,19
10	204,62 ± 0,00	1560,28 ± 0,52	163,67 ± 0,54	189,78 ± 0,00	808,54 ± 0,91	37,87 ± 3,32
11	47,87 ± 0,52	99,40 ± 0,54	217,62 ± 0,77	44,72 ± 0,83	776,73 ± 0,73	40,90 ± 0,97
12	190,01 ± 0,00	135,68 ± 0,09	191,79 ± 1,07	43,55 ± 0,83	574,07 ± 0,33	16,93 ± 0,72
13	73,19 ± 0,20	49,31 ± 0,54	210,16 ± 0,75	22,48 ± 0,72	852,08 ± 0,76	0,49 ± 0,47
14	30,39 ± 1,63	74,29 ± 0,27	185,42 ± 0,95	106,51 ± 0,83	895,28 ± 0,91	33,19 ± 1,40

3.3.6. Análisis elemental C/N

En la tabla 42 se muestran los resultados de la determinación de la relación C/N.

Tabla 42. Resultados de la determinación de la relación C/N

Estación	Agosto 2013
	Relación C/N
1	53.37 ± 1,39
2	48.97 ± 8,60
3	19.18 ± 0,61
4	22.13 ± 0,04
5	19.19 ± 0,11
6	15.64 ± 0,53
7	45.24 ± 1,07
8	26.58 ± 3,14
9	19.24 ± 0,42
10	17.50 ± 0,34
11	17.83 ± 0,47
12	27.13 ± 1,67
13	16.34 ± 0,39
14	16.44 ± 0,71

3.3.7. Análisis elemental por FRX

Se realizó este análisis por a las muestras de suelo secas con la finalidad de identificar su composición elemental, con resultados muy similares. Los picos fueron asignados aplicando solo las líneas K. Un espectro típico del análisis se presenta en la figura 49. En la tabla 43, se muestran los resultados de la determinación de FRX para las 14 estaciones de la primera campaña de muestreo.

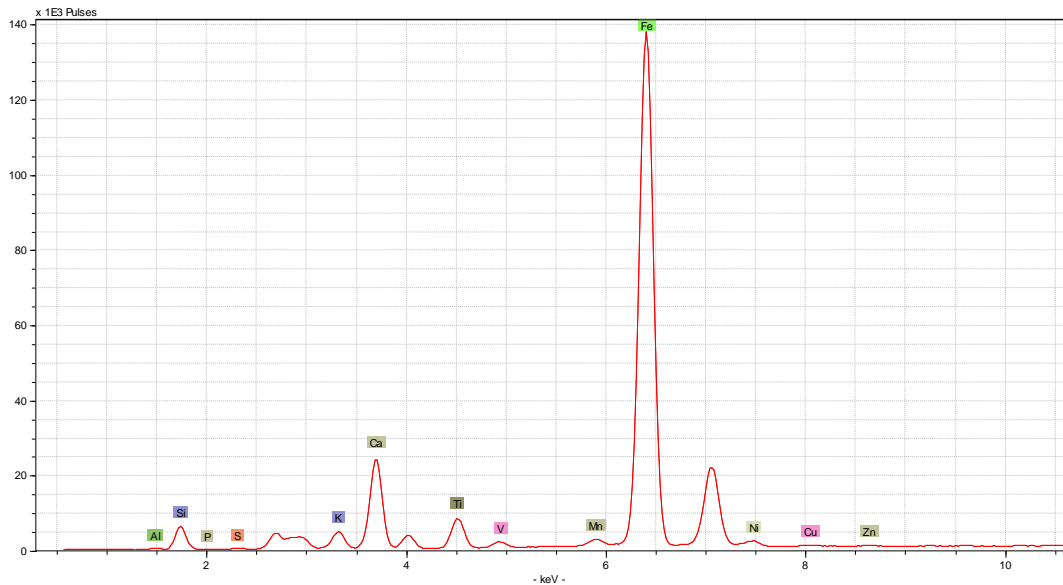


Figura 49. Espectro de fluorescencia de rayos X de una muestra de suelo

Tabla 43. Resultados de la determinación de FRX en las muestras de suelo

Estación	Al	Ca	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	S	Si	Ti	V	Zn
1	2589	168553	3659	1152237	40015	15661	12662	470	1639	38465	60466	3995	3072
2	2459	141662	3461	1061788	38104	17750	12947	331	6940	38142	57910	4736	2753
3	2420	150917	3650	916388	38840	13030	14464	305	8292	40347	43144	3105	2387
4	2781	355553	3885	896981	39555	14860	13645	94	2095	35413	34967	3087	2868
5	3062	297498	4308	974738	49172	14632	13381	326	2441	33370	44387	4025	3165
6	3267	141260	5047	884745	46848	12565	14322	317	1505	38995	42333	3495	3435
7	2316	488611	3726	906436	43383	17588	13954	294	1692	27960	34721	2474	2664
8	2356	135902	3678	1443851	35471	17383	10860	369	2324	36178	82127	5725	3074
9	2443	156167	3844	748419	44660	11937	14711	352	1715	41366	41606	2922	2701
10	2534	133726	4141	776391	40564	10783	15119	277	2322	43585	36531	3587	2567
11	3090	152527	4162	1028495	42439	9918	13853	354	1320	36418	42356	2694	4524
12	2984	178426	3137	1002678	47577	14409	13673	255	1051	38616	49661	3782	2352
13	2547	135908	3894	1169232	43089	20391	12974	425	1341	38621	64627	5253	2678
14	3160	172079	4116	1258417	46222	15487	13111	265	1091	35473	46057	4024	5489

Nota: El contenido de cada elemento está expresado en cuentas.

3.4. Análisis químicos de agua

Finalmente, los resultados de los análisis químicos de los puntos de muestreo de agua se muestran en la tabla 44.

Tabla 44. Resultados de análisis químicos de agua

Par.	Bocatoma de San Pedro de Lloc		Balneario de Santa Elena		Balneario de El Milagro	
	Agosto 2013	Agosto 2014	Agosto 2013	Agosto 2014	Agosto 2013	Agosto 2014
CE (dS/m)	0,35 ± 0,00	0,39 ± 0,00	2,03 ± 0,02	2,28 ± 0,01	---	2,21 ± 0,01
pH	8,47 ± 0,03	8,36 ± 0,10	8,29 ± 0,08	8,29 ± 0,06	---	8,42 ± 0,01
Turbidez (NTU)	22,03 ± 1,19	6,17 ± 0,48	47,55 ± 1,34	4,98 ± 0,66	---	7,74 ± 0,51
Na (mg/L)	7,52 ± 0,38	5,46 ± 0,34	167,78 ± 1,47	269,36 ± 0,00	---	246,91 ± 0,00
K (mg/L)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	---	<LOD
Ca (mg/L)	61,75 ± 0,43	15,18 ± 0,19	13,76 ± 0,43	34,83 ± 0,95	---	27,18 ± 0,95
Mg (mg/L)	1,83 ± 0,02	1,30 ± 0,02	18,35 ± 0,31	10,71 ± 0,08	---	16,20 ± 0,08
SAR	2,69 ± 0,14	1,90 ± 0,12	26,51 ± 0,25	56,45 ± 0,59	---	53,02 ± 0,58
Cl ⁻ (mg/L)	ND	9,81 ± 0,00	74,34 ± 0,00	75,62 ± 0,71	---	93,20 ± 0,00
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	8,26 ± 0,10	227,41 ± 0,22	23,57 ± 0,86	261,16 ± 0,36	---	324,06 ± 2,31
NO ₃ (mg/L)	0,49 ± 0,02	17,83 ± 1,54	0,23 ± 0,01	20,39 ± 0,16	---	15,71 ± 0,87

Leyenda: <LOD = Por debajo del límite de detección del método.

3.5. Correlación entre parámetros de suelo

En la tabla 45, se muestra la correlación de los parámetros de suelo que se abordaron en este estudio (correlación de Pearson). En ella, se verificaron o descartaron las relaciones lineales positivas ($0,80 < R^2 < 1,0$), inversas ($-1,0 < R^2 < -0,8$) o inexistentes (R^2 tiende a 0).

Se confirma que existe la relación estadística lineal positiva entre los parámetros de Na y K, Ca y Mg, Ca y SO₄²⁻, CE y SO₄²⁻, Mg y SO₄²⁻, MO y carbono inorgánico, limo y MO, arcilla y MO, limo y carbono inorgánico, arcilla y carbono inorgánico y limo y arcilla.

Se confirma que existe la relación estadística inversa entre los parámetros de DA y Ca, DA y Mg, DA y MO, DA y carbono inorgánico, arena y MO, arena y carbono inorgánico, DA y arcilla, arena y limo, arena y arcilla.

Tabla 45. Correlación entre los parámetros de suelo

	CE	pH	Na	K	Ca	Mg	SAR	MO	C in.	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	DA	Hum	Arena	Limo	Arcilla
CE	1																
pH	-0,52	1															
Na	0,61	-0,45	1														
K	0,61	-0,38	0,95	1													
Ca	0,70	-0,40	0,58	0,52	1												
Mg	0,66	-0,45	0,76	0,68	0,95	1											
SAR	0,20	0,25	0,49	0,52	-0,15	0,01	1										
MO	-0,02	-0,21	-0,03	-0,08	0,48	0,43	-0,54	1									
C in.	-0,05	0,10	-0,04	-0,13	0,48	0,43	-0,36	0,82	1								
Cl ⁻	0,51	-0,09	0,46	0,46	0,18	0,27	0,53	-0,07	-0,10	1							
SO ₄ ²⁻	0,93	-0,59	0,59	0,56	0,86	0,81	-0,07	0,28	0,18	0,35	1						
NO ₃ ⁻	0,48	-0,30	0,35	0,40	0,05	0,10	0,10	-0,35	-0,39	0,46	0,33	1					
DA	-0,39	0,34	-0,32	-0,17	-0,80	-0,82	0,42	-0,96	-0,88	-0,10	-0,61	0,17	1				
Hum.	-0,03	0,20	0,14	0,18	0,36	0,42	0,02	0,44	0,61	0,24	0,05	-0,26	-0,64	1			
Arena	0,29	-0,05	0,18	0,22	-0,17	-0,14	0,35	-0,88	-0,77	0,17	0,06	0,44	0,74	-0,30	1		
Limo	-0,24	0,03	-0,11	-0,17	0,18	0,17	-0,20	0,81	0,70	-0,13	-0,05	-0,49	-0,62	0,29	-0,97	1	
Arcilla	-0,32	0,07	-0,25	-0,27	0,13	0,08	-0,52	0,88	0,78	-0,20	-0,07	-0,33	-0,90	0,30	-0,93	0,80	1

Legenda: Hum.: Humedad del suelo

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Validación de metodologías analíticas

4.1.1. Textura

En líneas generales, de los resultados presentados en la tabla 14 se puede decir que existe alrededor de 40% de arena, 30-35% de limo y el resto arcilla, indicando que el suelo del jardín de RMN es del tipo franco. Cuando se empleó 80 g de muestra, ambos métodos arrojaron casi los mismos resultados. No obstante, el método del hidrómetro es el que tiene mayor precisión (1,77 % de error) frente al método de la pipeta (2,06 % de error) a esta cantidad de muestra. En el caso del uso de 50 g, los resultados difieren considerablemente (1,55 % de error del método del hidrómetro frente a 19,48 % de error del método de la pipeta), aunque la caracterización sigue siendo la misma. Por último, para 30 g de muestra se presenta un problema en la caracterización que impide determinar con certeza el tipo de suelo ya que los porcentajes difieren y el porcentaje de error del método de la pipeta se eleva a 25,11 % cuando el porcentaje de error del método del hidrómetro permanece aproximadamente constante (1,47 %).

En la tabla 15 se presentan los resultados de distintos ensayos para determinar el tiempo de sedimentación de la fracción arena. Como se observa en la tabla, la densidad de la suspensión es prácticamente constante entre los tiempos de 30 segundos y 2 minutos. Por ello, es que la lectura a 40 segundos sí corresponde a la sedimentación total de la arena. Para futuros ensayos se recomienda probar con estándares de limo y arcilla para repetir el ensayo de sedimentación por separado con la finalidad de verificar la ley de Stokes para la fracción fina del suelo.

En el caso del método del hidrómetro con 80 g de muestra, los resultados son concordantes con lo esperado de acuerdo a la norma ASTM. Para 50 g de muestra existe una ligera variación entre los porcentajes de arena y limo, debido a que el suelo estudiado es arenoso y ha podido sedimentar rápidamente impidiendo una correcta lectura con el hidrómetro. Sin embargo, esto no afecta significativamente al momento de caracterizar al suelo, por lo que una masa de 50 g también es adecuado para analizar suelos arenosos.

Finalmente, con 30 g se repite lo anterior: a menor cantidad de muestra, la arena de suelos muy arenosos sedimenta rápidamente impidiendo la lectura correcta del hidrómetro. Con esta cantidad de muestra, se obtiene un resultado que cae en el valor límite entre franco y franco arcilloso (zona de frontera). Por lo tanto, 30 g no es una cantidad de muestra adecuada para analizar textura con el método del hidrómetro.

Para el uso del método de la pipeta con 30 g de muestra se observa que persisten las diferencias entre los porcentajes determinados por ambos métodos, tal que por ambos se caracteriza el suelo de diferente manera. A 80 y 50 g de muestra no hubo mayor diferencia significativa en la determinación por el método de la pipeta.

Al sumar las fracciones por este método se debe llegar a la cantidad de muestra inicial pesada en la balanza digital de un decimal. A continuación, se muestran los porcentajes de error entre el valor pesado inicialmente y el valor de la suma de fracciones final:

Tabla 46. Porcentaje de error de la suma de fracciones y la masa inicial

	80 g	50 g	30 g
% de error	3,94%	6,49%	12,13%

Dado que el método de la pipeta es un método gravimétrico clásico se admite hasta 12% de error aproximadamente. Como se aprecia en la tabla 46, incluso a 30 g de muestra está en el rango del 12% de error por lo que, considerando solo los resultados para esta cantidad de muestra (porque son coherentes con el resto), se puede decir que 30 g sigue siendo una cantidad de muestra adecuada para analizar textura del suelo por el método de la pipeta.

En consecuencia, para 80 g de muestra de suelo ambas metodologías brindan casi los mismos resultados por lo que se pueden usar indistintamente. Probablemente sea mejor el método del hidrómetro por ser más sencillo y rápido. Conviene esta cantidad para muestras arenosas.

Con 50 g resulta mejor el método de la pipeta ya que la arena se separa previamente al análisis con la pipeta. Esta separación es vital ya que al disminuir la cantidad de muestra, la arena puede sedimentar más rápido y el hidrómetro puede no llegar a

medir la densidad con tanta exactitud. A partir de esta cantidad resulta útil para muestras con menor contenido de arena.

Con 30 g definitivamente el método de la pipeta, aún con un 12% de error aproximadamente, representa una buena alternativa para el análisis de textura ya que tiene consistencia en la caracterización (y no cae en las zonas de frontera como con el método del hidrómetro).

Con la finalidad de tener metodologías sencillas, rápidas, con el menor uso de reactivos y que posean adecuadas precisión y exactitud analítica, se eligió el método del hidrómetro empleando 80 g de suelo preparado. Además, se propone la separación total de la fracción arena luego del análisis, para así medir el porcentaje de arena gravimétrica directamente y confirmar las lecturas realizadas con el instrumento.

4.1.2. Validación de extracciones acuosas y conductividad eléctrica

Los análisis estadísticos se muestran en el apartado 3.1.2. Para determinar los parámetros de validación se consideran los análisis estadísticos y criterios químicos. En cuanto al criterio químico para buscar el mejor método de extracción entre las proporciones 1:3 y 1:5, se prefiere la proporción con mayor cantidad de agua (menor concentración de iones). Esto se debe a que a menor concentración de iones, el electrodo no tendrá fluctuaciones de tan larga duración como las que tuviese en caso midiera el extracto de proporción 1:1. No obstante, como esta metodología es también válida para suelos salinos, el catión Na^+ estará en una concentración mucho menor en la proporción 1:5, lo cual evitaría el daño al electrodo; menor tiempo de análisis debido a un menor número de fluctuaciones y menor cantidad de muestra para análisis.

Por lo tanto, la proporción de extracción más conveniente debido a criterios estadísticos y químicos es 1:5 suelo/agua. Este extracto podrá servir para posteriores mediciones de otros analitos como sugieren estudios anteriores (Sonmez *et al.*, 2008).

Con el fin de validar este método para un rango amplio de tipos de muestra de suelos, se realizó ensayos para determinar si existe variación en la conductividad eléctrica en extractos que requieran centrifugación. La centrifugación solo es necesaria si los coloides no logran coagular de forma natural al exponerlos a aireación por espacio de

24 horas (Cheremisinoff, 1993). La persistencia de coloides en el sobrenadante ocurre sobre todo en suelos arcillosos, donde es necesario emplear la centrifugación para romperlos (Cobertera, 1993).

La velocidad angular de 3000 o 4000 rpm es la adecuada para romper coloides en el suelo. Se opta por 10 a 15 minutos para asegurarse de que todos los coloides se rompan y se adhieran a las paredes o eventualmente sedimenten. (Rios, 2013)

Se realizaron los mismos análisis para las proporciones 1:3 y 1:5 y se obtuvo que no existen diferencias significativas al centrifugar muestras con esas proporciones. Por ello, es recomendable tomar extractos con proporción 1:3 y 1:5 para muestras con alto contenido de coloides (arcillosas). Los extractos 1:1 pueden ser empleados en muestras que no requieran centrifugación (bajo contenido de coloides).

4.1.3. Validación del método para potencial de hidrógeno

Los análisis estadísticos se muestran en el apartado 3.1.3. En cuanto a la precisión del método, se observan ligeras desviaciones lo cual indica que puede ser aplicado en cualquier tipo de extracto. Si se sigue la premisa de emplear la misma solución que en la parte de conductividad eléctrica, se podría extraer en proporción 1:5 y medir ambos, conductividad eléctrica y pH, obteniendo resultados precisos.

Ambos métodos para CE y pH son reproducibles ya que en varios ensayos realizados persistieron los mismos valores. En especial, los resultados del extracto 1:5 tuvieron mayor fidelidad a pesar de las distintas condiciones de ensayo (temperatura, humedad, etc.). Por lo tanto, se empleará el mismo extracto 1:5 para las mediciones de CE y pH.

4.1.4. Pruebas preliminares del análisis de calcio y magnesio

Se tuvo dificultades en la detección del punto final con la metodología propuesta. Si bien esta funciona para concentraciones de Fe menores que 5 mg/L, a partir de 200 mg/L la solución se vuelve de color marrón oscuro. Una posible solución sería remover el hierro por alguna técnica de precipitación o en forma de complejos. Dado su alto costo en reactivos y lo poco práctico al momento de trabajar con pequeñas cantidades,

se descartó ahondar más en este método. Se propuso implementar y validar el método de adición estándar por AAS.

En la literatura, este método volumétrico y el método del estándar externo por AAS son los más aceptados para el análisis rutinario de Ca y Mg en el suelo. Existen muchos otros métodos gravimétricos, en donde separan a uno de los dos metales en forma de oxalatos u otro ligando también insoluble. No se optó por seguir estos métodos debido a que existe coprecipitación entre los complejos de ambos metales. (Wright y Delaune, 1946)

En Spector, 1955, se señala que la matriz de suelo es particularmente complicada de analizar a nivel de la solución suelo, ya que presenta numerosas interferencias químicas y espectrales en los análisis de los metales disponibles del presente trabajo (Na, K, y Ca, pudiéndose extrapolar a Mg), por el método del estándar externo por AAS. A bajas concentraciones incluso, el Ca es interferido espectralmente por Na, K y muchos otros metales.

Dados todos los antecedentes, tanto de la literatura como el experimento propuesto para la determinación de Ca y Mg (y de Na y K, inclusive), se propone el método de adición estándar como una alternativa para el análisis de los metales disponibles en la solución suelo. Este método, si bien aún no es ampliamente conocido en el análisis de suelo, reúne las características de un método capaz de vencer las interferencias debido a la matriz para la determinación por AAS. Las condiciones de análisis por AAS son las mismas a las validadas por el método del estándar externo. (Skoog *et al.*, 2007)

4.1.5. Validación del método de análisis de sodio

Los análisis estadísticos se muestran en el apartado 3.1.4. La exactitud fue calculada como el complementario al 100% del porcentaje de error en la medición para sodio por cada uno de los métodos. Los límites de detección y cuantificación fueron identificados tras sendas pruebas para encontrar señales por encima del triple de la relación señal/ruido, valor en el que se acepta que una señal analítica es válida. La interpretación del análisis estadístico se muestra en la tabla 32.

En la tabla 32, se observa que ambos métodos presentan una exactitud y precisión que disminuyen ligeramente al aumentar la concentración del analito. El método de adición estándar es poco exacto y preciso, mientras que el método del estándar externo es aceptablemente exacto y preciso, para la determinación de sodio.

Ambos métodos presentan errores instrumentales positivos en la determinación de sodio. Esto puede deberse a interferencias espectrales de otras especies absorbentes como hierro, por ejemplo. Los errores del método del estándar externo son debidos a la preparación de soluciones, ya que se empleó una mezcla preparada por un analista. No se trabajó con materiales de referencia certificados para la preparación de muestras dosificadas. Sin embargo, sí se emplearon estándares certificados grado AA para la preparación de la curva de calibración.

Elección del método: Se decide usar el método de estándar externo debido a que posee mayor precisión y exactitud en la detección de sodio.

4.1.6. Validación del método de análisis de potasio

En el análisis de varianza univariante se obtuvo que no existe interacción entre los factores de solución y método seguidos. Es decir, cada factor es independiente el uno del otro y así se podrá generalizar que el método elegido puede ser aplicado a cualquier rango de concentración (ampliando el rango validado). Las pruebas de Duncan no muestran resultados adicionales a los reportados.

Haciendo una prueba t para cada solución, en las soluciones 1 y 2 se tienen varianzas iguales y medias distintas, es decir, precisión similar. Para las soluciones 3 y 4 se tienen varianzas iguales y medias iguales. Es decir, conforme aumenta la concentración parece haber similitud entre ambas metodologías a nivel de precisión. Esta última prueba no es concluyente ya que se tienen que explorar algunos parámetros adicionales como la desviación estándar. Los demás parámetros fueron analizados como en el caso de la validación de sodio y se muestran en la tabla 32.

En la tabla 32 se puede observar un alza atípica en la exactitud el método de adición estándar en la solución 4, donde se presenta un error negativo en la determinación. Probablemente se deba a una suma de factores, entre los que destacan la ionización

química (típica en la determinación del método), errores en la preparación de soluciones, otras especies absorbentes, etc.

Los errores positivos pueden deberse a otras especies absorbentes que puedan interferir espectralmente a potasio como hierro o calcio. Los errores negativos, como se mencionó anteriormente, son típicos conforme aumenta el radio atómico en el grupo 1. La adición de una sal de cesio no se justifica ya que la exactitud y precisión son aceptables para el método del estándar externo.

Elección del método: Se decide usar el método de estándar externo, por ser más preciso y por poseer errores negativos en la detección de potasio, tal como se esperaba.

4.1.7. Validación del método de análisis de calcio

Se realizó un análisis de varianza univariante, obteniéndose que sí interaccionan factores como método y solución para determinar la concentración de calcio. Al realizar la prueba de Duncan, se observa que los últimos valores (de la solución 4) no corresponden al mismo grupo, y por tanto, se tiene un indicio de una diferencia estadísticamente significativa en la precisión de las técnicas.

Para las pruebas t se obtuvieron resultados muy dispersos. En el caso de la solución 1 se encontró varianzas iguales y medias distintas; la solución 2 con varianzas distintas y medias iguales; la solución 3 con varianzas y medias iguales, y la solución 4 con varianzas iguales y medias distintas. A partir de los resultados de esta prueba no es posible ninguna generalización ya que la variabilidad en ellos es muy grande. En la tabla 28, se ve que el método del estándar externo falla a concentraciones altas en cuanto a precisión. Otros factores serán discutidos posteriormente contemplados en la tabla 32.

Los errores negativos son coherentes con el propósito de la determinación de este elemento: la eliminación total de interferencias espectrales. Estos errores negativos son debidos a la formación de compuestos poco volátiles, mientras que los errores positivos se deben a interferencias espectrales de otras especies absorbentes. Los

errores negativos pueden ser controlados mediante un tratamiento previo de la muestra.

El método de adición estándar tiene una mejor precisión y exactitud en concentraciones medianas-altas, las cuales son típicas de encontrar en la mayoría de los tipos de suelo. Recordemos que el calcio es un elemento muy abundante en la roca madre, como la piedra caliza, por ejemplo. En cuanto a la exactitud, el método de adición estándar presenta relativamente mejor exactitud que el método del estándar externo. Sumada a las otras ventajas expuestas anteriormente, lo vuelve el método de elección.

Elección del método: Se decide usar el método de adición estándar, debido a las grandes ventajas antes mencionadas.

4.1.8. Validación del método de análisis de magnesio

En el análisis de varianza univariante se observó que hay interacción entre los factores solución y método luego de corroborarlo con una prueba de hipótesis para el diseño factorial. En la tabla 28, nuevamente hay un alza en la desviación típica en el método de adición estándar a comparación con el método del estándar externo.

Al aplicar pruebas t para cada solución y comparando ambos métodos, para la solución 1 y 2 observamos medias y varianzas iguales. Para la solución 3 se observa medias iguales pero varianzas distintas y para la solución 4 varianzas iguales y medias distintas. Estos resultados inducen a la idea de que existe un comportamiento aleatorio entre las 4 soluciones no siguiendo una tendencia a nivel de precisión.

Un factor a tomar en cuenta es que la determinación de magnesio presenta menos errores o interferencias que la determinación de calcio. Sin embargo, es dependiente de que se emplee la máxima corriente en el uso de lámpara del elemento. De esta manera se logran resultados repetibles. En la tabla 32 se observan los resultados del análisis estadístico para la validación de este elemento. Como se mencionó anteriormente, los errores negativos son sujetos a un control más sencillo. Sin embargo, al haber otras especies absorbentes, las interferencias espectrales no

pueden ser controladas de la misma manera. Necesitan un estudio para determinar el uso de algún agente enmascarante o separación primaria.

El método del estándar externo tiene una mejor precisión y exactitud en valores altos de Mg, mientras que el método de adición estándar los tiene en valores bajos. El Mg es un elemento de abundancia variable puesto que puede ser encontrado tanto como elemento disponible y necesario para el desarrollo de las plantas, como una ausencia del mismo a consecuencia del intercambio catiónico.

Elección del método: Se decide el método del estándar externo, debido a que conserva una buena precisión y exactitud, además de los demás parámetros coherentes con la teoría, para una correcta determinación de magnesio variable en la concentración.

4.1.9. Validación del análisis de sulfatos y nitratos

De acuerdo a la tabla 32, se observa que la precisión y exactitud fueron los esperados de acuerdo a la norma (menor a 1 % de error o 1,00 de precisión) y de acuerdo al criterio de que la preparación de soluciones consigna un error de hasta el 10 %. En la solución 1 se exhibió notoriamente este error.

Las curvas de calibración presentadas en la figura 47 corresponden a los rangos validados. Los espectros en la figura 48 muestran que el tratamiento con H_2O_2 obtuvo los resultados esperados ya que eliminó los fuertes picos de la materia orgánica a longitudes de onda entre 275 y 280 nm. La metodología para nitratos es muy sensible a los cambios de concentración y, por ello, es aplicable a bajas concentraciones del analito. Por otro lado, la metodología para sulfatos tiene un amplio rango de aplicación ya que el error por dilución es despreciable. El principal limitante es la materia orgánica que es removida satisfactoriamente en porcentajes menores al 5 %. Por lo tanto, ambos métodos de determinación de nitratos y sulfatos son útiles en la matriz del suelo. Se recomienda tener un diagnóstico del porcentaje de materia orgánica previamente para su eliminación.

4.1.10. Comentarios finales

La elección de métodos bajo los criterios propios de la validación coincide con los métodos propuestos por la USDA, con lo cual queda garantizada la calidad de los resultados obtenidos para las muestras de suelo evaluadas. La FAO propone otras metodologías pero anteriormente descartadas debido a la gran cantidad de hierro presente en las muestras. Se propone el método de adición estándar para la determinación de calcio como método emergente para el análisis de la solución suelo bajo las condiciones estipuladas.

4.2. Análisis físicos de suelos

4.2.1. Textura

De los resultados presentados en la tabla 35 y figura 50, se concluye que los suelos del sector bajo son mayoritariamente arenosos con un porcentaje de arena superior al 50% (alto). Los suelos del sector medio tienen tendencia hacia la clase franco arenosa con un aumento progresivo de la cantidad de arcilla. Solo el suelo de la Estación 14 presentó una textura distinta al resto: franco arcilloso.

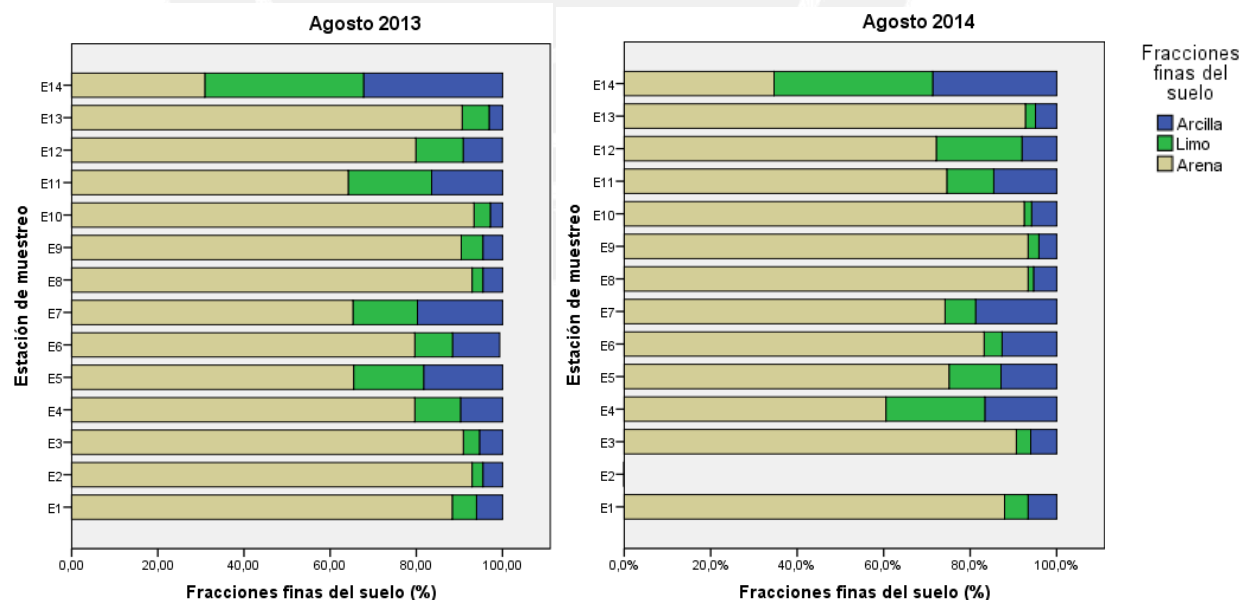


Figura 50. Comparación de fracciones finas de suelo

En general, se puede observar en ambas figuras el avance progresivo de la arena en los transectos paralelos a la costa. Si se parte de E1 que es arenoso, la arena va avanzando poco a poco hasta llegar al punto en que existe un predominio de arcilla. Esta tendencia se mantiene a lo largo de todos los transectos perpendiculares a la costa, debido a la dinámica eólica apoyada por los vientos del cuadrante sur. En agosto de 2014 solo se registró una variación pronunciada en el porcentaje de arena en la Estación 4 debido a este factor.

La formación de arcillas ocurre al aumentar la altitud. Esto se debe a que se forman microclimas en los sectores bajo y medio, con respecto al sector alto. Estos microclimas del sector alto favorecen la meteorización química de la roca madre por medio de hidrólisis y la formación de arcillas. Este hecho se confirma ya que E14 posee mayor capacidad de retención de agua y mayor contenido de arcilla.

Los suelos arenosos tienen características muy marcadas que pueden ser apreciadas a través de los parámetros antes estudiados y reportados: buena aireación, baja capacidad de retención de agua, exceso de lavado y buen drenaje. Algunos poseen bajo contenido de materia orgánica, que debería compensar la baja cantidad de arcilla para la fertilidad.

Por otro lado, E14 presenta suelo franco arcilloso. En general, los suelos que tienden a ser francos poseen como principal característica tener una buena estructura, porosidad intermedia, moderada retención de agua y drenaje, favoreciendo a todos los procesos físicos, químicos y biológicos que suceden en el suelo. Es decir, un lugar propicio para el crecimiento adecuado de las plantas.

Si se compara con los resultados reportados en el año 2013 para la misma área de estudio, se observó que los resultados coinciden en los dos primeros transectos perpendiculares a la costa aproximadamente. Sin embargo, existe una discrepancia en el tercero ya que se encontró un mayor porcentaje de arena en este transecto. Esto se debe a que a lo largo de 1 a 2 años, el avance de la arena fue fuerte debido a la dinámica eólica apoyada por los vientos que viajan de sur a norte.

4.2.2. Densidad aparente

La densidad aparente es un parámetro dependiente de la textura del suelo. A mayor densidad, las raíces de las plantas tendrán mayor dificultad para poder penetrar los poros del suelo. La clasificación constituye una escala desde abierto (menor a $1,4 \text{ g/cm}^3$), satisfactorio ($1,4$ a $1,6 \text{ g/cm}^3$) a muy compacto (mayor a $1,6 \text{ g/cm}^3$) para suelos arenosos. (Hazelton y Murphy, 2007)

Los suelos estudiados presentan una estructura abierta o satisfactoria para el crecimiento de las plantas. En la tabla 36 se observa que las estructuras son muy abiertas en los sectores bajos, mientras que es satisfactoria en los sectores más altos. Esto se debe a que la textura arenosa del sector bajo posee una gran cantidad de macroporos y mesoporos que permiten la entrada de las fases líquida y gaseosa al suelo (agua y aire, respectivamente). A mayor cantidad de poros, el volumen de los mismos aumenta y disminuye proporcionalmente la densidad aparente.

Al comparar los resultados de ambos muestreos, se observa que la densidad disminuye en el periodo de estudio. Esto se debe al avance de la arena por la dinámica eólica de los vientos de sur a norte descrita en la figura 50, como también por origen antropogénico en el arado o uso de tractores. Al desplazarse la arena en el primer y segundo transectos perpendiculares, disminuye la densidad aparente y aumenta la porosidad. Esta pérdida de densidad no fue tan pronunciada en sectores altos debido a que la variación de relieve evita este tipo de erosión.

4.2.3. Humedad

La humedad reportada corresponde a la capacidad de campo y es un buen indicador de este parámetro. La capacidad de campo es la suma del agua retenida en formas higroscópica y capilar y, por tanto, un diagnóstico directo de la disponibilidad de agua para las plantas y microorganismos. La humedad depende de muchos parámetros físicos como: textura, cantidad de arcilla, porcentaje de materia orgánica y densidad aparente.

La humedad se puede clasificar usando el parámetro de capacidad de retención de agua disponible (AWC). Este se calcula a partir de las propiedades de textura y estructura del suelo. A partir de esta cantidad hallada, se podrá clasificar como capacidad de retención alta (mayor a 140), mediana (60 a 140) o baja (20 a 60). (Hazelton y Murphy, 2007)

En la tabla 36 se muestra que los suelos del área de estudio poseen capacidad de retención de agua mediana o baja. En los sectores bajos (estaciones E1, E2, E7, E8, E9 y E13) se encuentra una baja capacidad de retención de agua debido a la textura arenosa, mientras que en los sectores altos (estaciones E4, E11 y E14) una mediana retención gracias a la tendencia a la textura franca.

La baja capacidad de retención de agua trae como consecuencia que el suelo drene con mucha facilidad (en forma de agua gravitacional) llegando rápidamente hacia el agua subterránea. Por otro lado, aumenta la capacidad de lavado del suelo por lo que, es probable, que los suelos con baja capacidad de retención experimenten el fenómeno de salinización.

4.3. Análisis químicos de suelos

4.3.1. Conductividad eléctrica y salinización

En la tabla 37 y figura 51, se observa el grado de salinización de los suelos del área de estudio. Para el extracto de saturación suelo/agua 1:5 m/v, se clasifica como suelo no salino (menor a 2 dS/m), ligeramente salino (2 a 4 dS/m), moderadamente salino (4 a 8 dS/m), altamente salino (8 a 16 dS/m) y extremadamente salino (mayor a 16 dS/m) (Hazelton y Murphy, 2007). En el sector bajo, se obtuvieron suelos con la clasificación de extremadamente y altamente salino. En el sector medio se obtuvieron suelos con la clasificación extremada a ligeramente salinos. En el sector alto se obtuvo un suelo no salino.

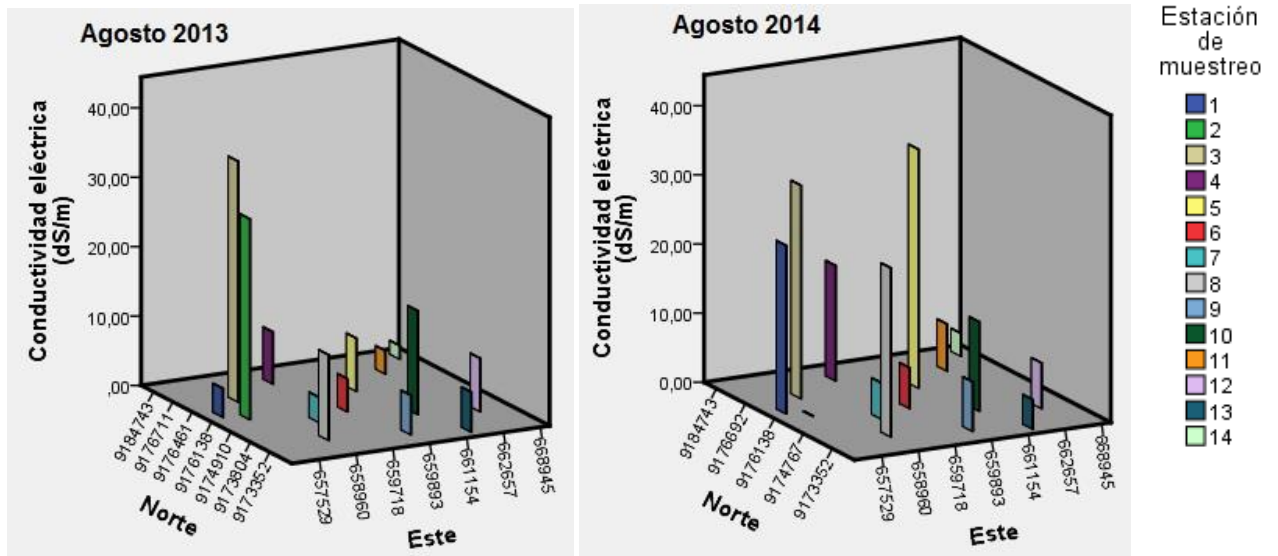


Figura 51. Comparación del grado de salinización

En la figura 51 se observa que hubo un incremento fuerte en el grado de salinización del suelo por aumento en su conductividad eléctrica. Este aumento solo se vio afectado en el sector medio ya que los demás sectores continuaron con su clasificación de salinización. Esto se debe a que, debido al avance de la arena y la disminución de la densidad y porcentajes de arcilla, los macroporos del suelo aumentaron y comenzó un exceso de lavado de sales, con posterior concentración de las mismas, en el sector medio.

En el sector bajo (estaciones E1, E2, E7, E8, E9 y E13) se obtuvo suelos salinos como se esperaba debido a su cercanía al mar. Inclusive, se llegó a la clasificación de extremadamente salino debido a que los suelos con esta clasificación son arenosos y existe un exceso de lixiviación de sales por exceso de agua gravitacional que permite la acumulación excesiva de las mismas. Una vez que el agua se evapora por las condiciones climáticas áridas, se concentran cada vez las sales y el suelo alcanza un alto grado de salinización como se observó anteriormente.

La cercanía al mar es otro factor importante para explicar la razón de la extrema salinización de los suelos del sector bajo. Cuando un suelo es muy poroso y posee una densidad aparente muy baja, el suelo se convierte en una esponja. El nivel freático es bastante elevado en su cercanía al mar por factores antropogénicos como el uso excesivo de agua subterránea para el riego o el uso doméstico, aunque también la sola cercanía al mar implica que el nivel freático ya esté algo elevado. Por lo tanto,

el suelo hace ascender agua por capilaridad de los altos niveles freáticos y los poros nuevamente se llenan con el agua subterránea que vuelve a lavar las sales de la roca.

La influencia de la marea también es importante debido a que esta no es constante y afecta de manera distinta al suelo a lo largo del día. Por la mañana, la marea es baja y el desplazamiento de sales al litoral es bajo, mientras que por la noche la marea es alta y el desplazamiento de las mismas es alto.

En el sector medio (estaciones E3, E4, E5, E6, E10, E11 y E12) se encontró variabilidad en cuanto a la clasificación de suelos salinos. Los suelos que tienden a la textura arcillosa y a una mediana retención de agua son los que poseen el menor contenido de sales tendiendo a la clasificación de ligeramente salinos. Esto se debe a que la infiltración de agua es mejor controlada por el mismo suelo que autorregula y distribuye el agua en formas gravitacional, higroscópica y capilar. De esta manera, evita la excesiva concentración de sales y el fenómeno de salinización es ligero.

En el sector medio se suma otro factor a los antes mencionados debido a que en algunas parcelas se identificó el uso de fertilizantes por parte de los agricultores que lo manifestaron como si fuera algo normal. El abuso de estos fertilizantes contribuye a cargar al suelo con un mayor contenido de sales de los que puede tolerar. Si bien los fertilizantes comunes están compuestos de nitratos de amonio o fosfatos de calcio, solo son necesarios en caso se compruebe que el suelo posee baja fertilidad y no es susceptible a degradación.

En el sector alto (E14), se encuentran suelos no salinos debido a su lejanía al mar y su alto contenido de arcilla. En este sector existe un distinto microclima que hace que el suelo no tenga una excesiva evaporación y lixiviación como así ocurre en el caso de los suelos del sector bajo y medio.

Por otro lado, el riego empleado en el distrito de San Pedro de Lloc aún continúa siendo por inundación en la mayoría de las zonas de cultivo, principalmente en la campaña de arroz. Este tipo de riego contribuye a una rápida degradación del suelo debido a que la infiltración de agua no es igual para la estructura del suelo.

Un factor que contribuyó a que se encontraran suelos con una salinización ligera en el sector medio en agosto de 2013 fue al encontrar plantas fitorremediadoras, como la vegetación halófila, en algunas estaciones de muestreo que se encontraban en descanso. Estas plantas “desintoxican” de sales al suelo y remedian este fenómeno durante el tiempo en que se encuentra sin arar debido a que poseen una adaptación fisiológica a la costa en que pueden retener agua sin intoxicarse con las sales (Porta *et al.*, 2003). Este efecto fue observado en campo mas no verificado en el laboratorio debido a que no se recolectaron muestras de plantas.

Se encontró que el agua de riego en los canales de riego y drenes no estaba salinizada puesto que su conductividad eléctrica es menor a 4 dS/m. Sin embargo, este hecho sí contribuye al fenómeno de salinización de manera acumulativa ya que aporta sales. Esta conclusión debería ser verificada puesto que solo se tomaron muestras de agua en dos instantes a lo largo de un año, y el monitoreo debe ser constante para el estudio de este efecto en la zona.

Al comparar con los datos obtenidos del año 2013, aún persiste la extrema o alta salinización en el sector bajo. En el sector medio, se encuentran discrepancias ya que se ubican desde extremadamente salinos hasta moderadamente salinos. Por otro lado, en el estudio del año 2013 se encontraron suelos no salinos cercanos al mar. En el presente estudio, en cambio, se encontraron que los mismos puntos poseían la clasificación de extremadamente o altamente salinos. Esta discrepancia se explica debido a que el estudio del año 2013 no es correcto bajo criterios estadísticos debido a que carece de repeticiones para cada análisis de las muestras. (Fox, 2013)

Si se comparan los resultados obtenidos con los de los años 60, 70 y 80 se concluye que el fenómeno de la salinización de estos suelos se ha acelerado puesto que el número de cultivos no salinos se ha reducido a prácticamente 1 en los 14 puntos del diseño de muestreo. Con el transcurso de los años, se han ido poco a poco convirtiendo en suelos ligeramente salinos, moderado y finalmente altamente salinos. Una posible causa del impacto temporal de este fenómeno ha podido ser la construcción de la represa de Gallito Ciego y ampliación de canales de regadío en la provincia de Pacasmayo.

4.3.2. Potencial de hidrógeno

Los resultados obtenidos para potencial de hidrógeno no representan mucha variabilidad puesto que en la tabla 37 se observan suelos medianamente o moderadamente alcalinos. Este rango de pH se encuentra aproximadamente entre 7,5 y 8,5.

En primer lugar, el rango de pH se ubica fuera del rango habitual para la fertilidad de la mayoría de especies que se da entre 5,5 y 7,5. Esta alza de pH con tendencia a la basicidad se puede deber a una acumulación excesiva de carbonatos de sodio, potasio o calcio. El ion carbonato es el principal responsable de la basicidad del suelo y, además, de su capacidad de amortiguamiento o resistencia para regresar al rango de 5,5 a 7,5.

Si bien ninguno de los puntos tuvo un pH superior a 8,5, esta condición no es esencial para que un suelo se considere salino por los factores anteriormente expuestos. El pH encontrado se ubica en el rango de la máxima tolerancia de pH para cultivos de arroz y quinua, ambas monocotiledóneas (de 4,0 a 8,0).

En segundo lugar, el agua de riego venía con un pH superior a 8. Esta puede ser una de las causas de que el pH en el suelo se vea marcadamente alcalino, aunque está sujeto a mucha variabilidad por otras condiciones como la presencia de los carbonatos en la roca, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, los niveles de calcio y magnesio son bastante bajos como para asociarlos con el ion carbonato, por lo que no se sabe con certeza si se trata de aguas duras.

Si se compara los resultados a los encontrados en el año 2013, se observa una ligera variación en la basicidad para cada punto de muestreo. Probablemente se deba a algunas condiciones climatológicas y la disponibilidad o retención de agua en el suelo en el momento de la toma de muestra. (Fox, 2013)

4.3.3. Metales disponibles y SAR

En la tablas 38 y 39 y la figura 52 se encontró que los suelos del sector bajo se encuentran en un grave proceso de degradación puesto que son salinos y sódicos simultáneamente. Los suelos del sector medio se reparten entre salinos y sódicos y el suelo del sector alto es no salino.

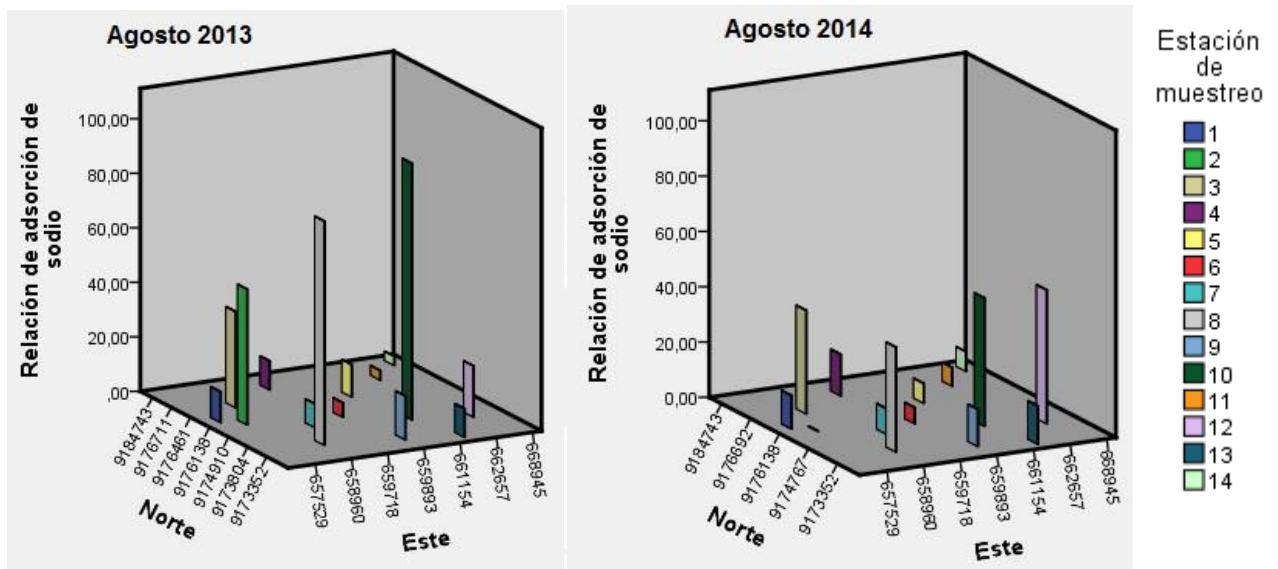


Figura 52. Comparación de la relación de adsorción de sodio

La incidencia del sodio en el sector bajo se debe principalmente a su cercanía al mar y el alto nivel freático, el cual tiene una extensa cantidad de este metal. La variación del SAR a lo largo de un año ha ido en aumento significativo tanto en el sector bajo como en el sector medio. Este fenómeno va unido al aumento del grado de salinización en estos mismos puntos y la pérdida de densidad y estructura del mismo. La degradación es acelerada y debida al sodio.

El principal peligro del sodio en el perfil del suelo radica en que este elemento participa activamente de los fenómenos de intercambio catiónico de las arcillas. El sodio se puede intercambiar fácilmente por Ca o Mg en proporción estequiométrica. Una consecuencia de este fenómeno es que el suelo pierde estabilidad estructural ya que necesita de estos metales para estabilizar los coloides y las arcillas. En cambio, el sodio es un ion de fácil intercambio que puede abandonar o desplazarse por otros iones como hidronio.

Si se considera que estos suelos del sector bajo ya poseían una estructura muy abierta y debilitada y a esto se añade el factor que están sodificados, se concluye que estos suelos están completamente degradados superficialmente. Por lo tanto, será difícil que las plantas puedan desarrollarse en estos.

Los suelos del sector medio sobrellevaron estas condiciones en agosto de 2013 ya que sus estructuras fueron satisfactorias y poseían una moderada retención de agua. Además, en ellos creció diversa vegetación halófila que pudo revertir esta situación.

El agua analizada de los drenes contenía un SAR mayor a 15, mientras que el agua de riego poseía un SAR menor a 15. El agua de los canales de riego y drenes también contribuye a la sodificación de estos cultivos de manera acumulativa por el aporte del sodio en pequeñas cantidades a lo largo del tiempo.

En el caso de potasio, los valores obtenidos son bastante bajos para que las plantas puedan asimilarlo (menores a 50 mg/L). Se encontró una mayor cantidad de este elemento en el sector bajo, debido a su cercanía al mar el cual posee también una importante cantidad de este elemento. Este elemento, junto con nitrógeno y fósforo, son indicadores de fertilidad. Para una evaluación completa, se sugiere extender este estudio hacia estos dos últimos elementos.

La concentración de calcio y magnesio son un poco elevadas en el sector medio, lo que es un indicador del aporte del agua de riego. Estos cationes pueden estabilizar a los carbonatos que probablemente le otorguen al suelo el pH alcalino. Estas concentraciones elevadas no contribuyen a la fertilidad sino que degradan el suelo por acumulación de sales durante el fenómeno de salinización. En el sector bajo se repite esta misma situación como era de esperarse mientras que el sector alto las concentraciones son las adecuadas.

De acuerdo a los resultados del SAR, el calcio y el magnesio se encuentran en constante intercambio por el sodio y así la estructura del suelo se está degradando aceleradamente ya que el sodio intercambiado vuelve inestables a las arcillas y coloides del suelo. Por otro lado, los metales intercambiados viajan hacia los macroporos y están en constante eliminación por infiltración, volviendo duras las aguas subterráneas.

4.3.4. Materia orgánica y carbono inorgánico

Los resultados del porcentaje de materia orgánica se muestran en la tabla 40 y figura 53. Se observó que el porcentaje de materia orgánica aumenta conforme se aleja de la costa y es variable en cada uno de los sectores. Durante un año hubo ligeras variaciones en este porcentaje y se mantuvo prácticamente constante. Esto se debe a que la fuente de nutrientes no ha sido exclusivamente la materia orgánica sino también los fertilizantes.

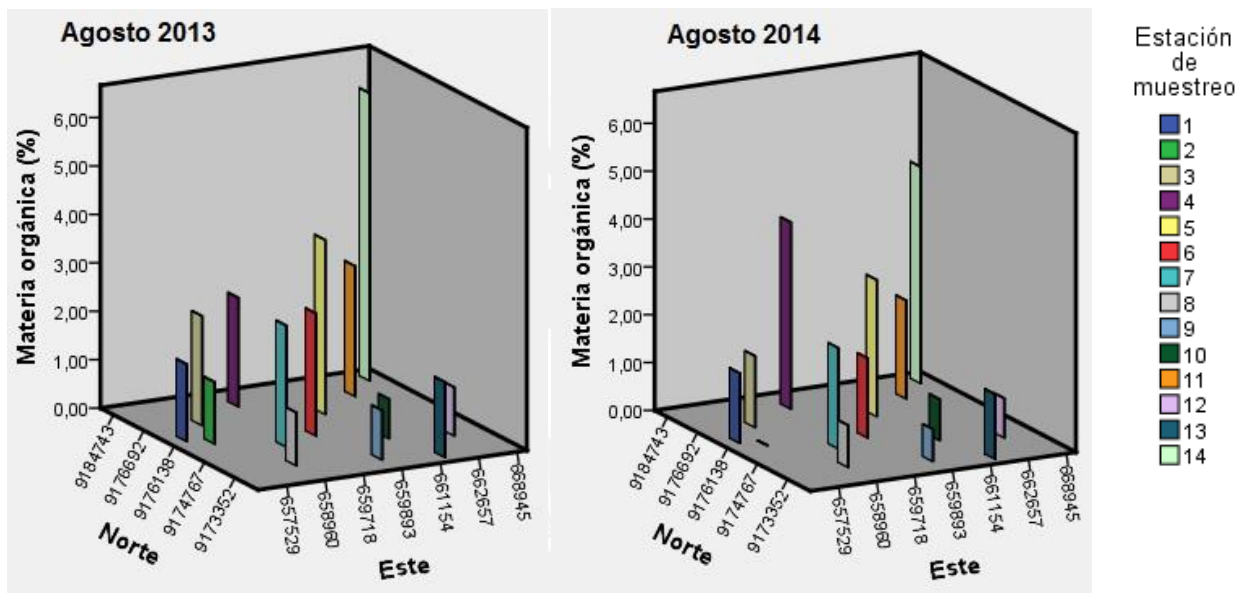


Figura 53. Comparación entre los porcentajes de materia orgánica

Las parcelas de cultivo que actualmente están en abandono en los sectores bajo y medio poseen muy poca materia orgánica producto de la dinámica eólica y de la actividad antropogénica como el quemado del cultivo residual, el arado, añadir abonos o abandonar la zona de cultivo. Ambos fenómenos perjudican al suelo al finalizar la campaña agrícola. Como consecuencia de ello, la materia orgánica ha disminuido por debajo del 1 %. Un importante signo de esta degradación es la desaparición de la capa de materia orgánica que cubre y protege el suelo.

Los porcentajes de materia orgánica que se ubican por encima del 1 % justifican la actual fertilidad de los suelos dedicados al cultivo de arroz. La incidencia de estos casos se da en el sector bajo y medio donde la degradación del suelo es alta por salinización, pero la fertilidad no se ve afectada en cada campaña.

Sin embargo, este porcentaje de materia orgánica pudo haber sido mayor de no ser por la quema de los cultivos residuales luego de terminar la campaña agrícola. Esta mala práctica agrícola afecta la fertilidad posterior del suelo por medios naturales. Es decir, elimina todos los microorganismos que se alimentan también de la materia orgánica para favorecer la fertilidad por simbiosis. Dado que la quema no es controlada, esto justifica la variabilidad en los porcentajes de materia orgánica de parcelas aleadañas. Es probable que en un estudio posterior no se encuentren micorrizas y otros microorganismos que podrían acelerar el crecimiento natural de las plantas.

En la tabla 40 se muestra el porcentaje de carbono inorgánico. En todos los casos se encuentra mayor a 1 %, lo cual indica que los suelos poseen materia mineral en forma de carbonatos o bicarbonatos. Esta es la causa del pH alcalino de los suelos del área de estudio. Además, justifica la estabilización de cationes como calcio o magnesio que han sido intercambiados por el sodio, luego del proceso de sodificación.

4.3.5. Cloruros

Los resultados de la determinación de cloruros se muestran en la tabla 41 y figura 54. En la figura 54 se observa que la concentración de cloruros es en el primer transecto paralelo a la costa y va disminuyendo conforme se aleja. Esto se debe a que en el sector bajo hay una mayor incidencia de cloruros debido a su cercanía al mar por los diversos ciclos de desplazamiento de sales marinas. Este desplazamiento va disminuyendo conforme va hacia el sector medio donde la concentración es menor a 100 mg/kg.

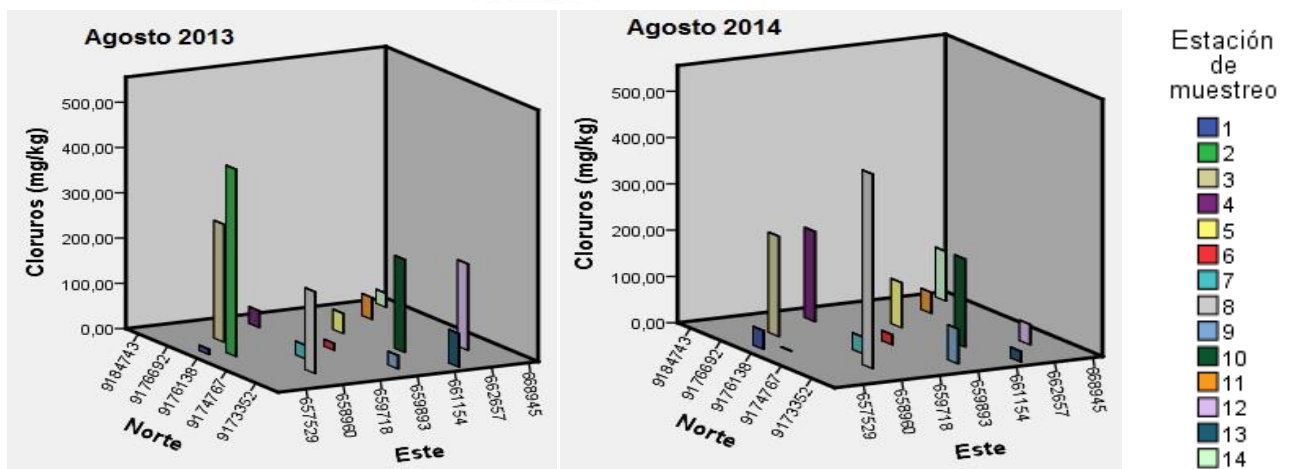


Figura 54. Comparación de la concentración de cloruros

Se observó un aumento en la concentración de cloruros en los sectores bajos a lo largo de un año. Este aumento se suma con la sodificación y salinización de la zona. La alta presencia del anión cloruro junto con la sodificación se debe a que el origen de la salinización en los sectores bajos es netamente los ciclos marinos de desplazamiento de sales por interacción con el litoral o en forma de aerosol. El desplazamiento de sodio y cloruro, ambos estabilizados por fuerzas electrostáticas, es proporcional a sus concentraciones reportadas.

En los sectores medios y altos la concentración de cloruros se mantuvo aproximadamente constante a lo largo de un año y por ello el efecto de desplazamiento de sales por ciclos continentales es mínimo. Por lo tanto, el aumento de la salinización y sodificación en estos sectores se debe a otros factores que serán discutidos posteriormente.

4.3.6. Sulfatos y nitratos

Los resultados de la determinación de nitratos se muestran en la tabla 41 y figura 55.

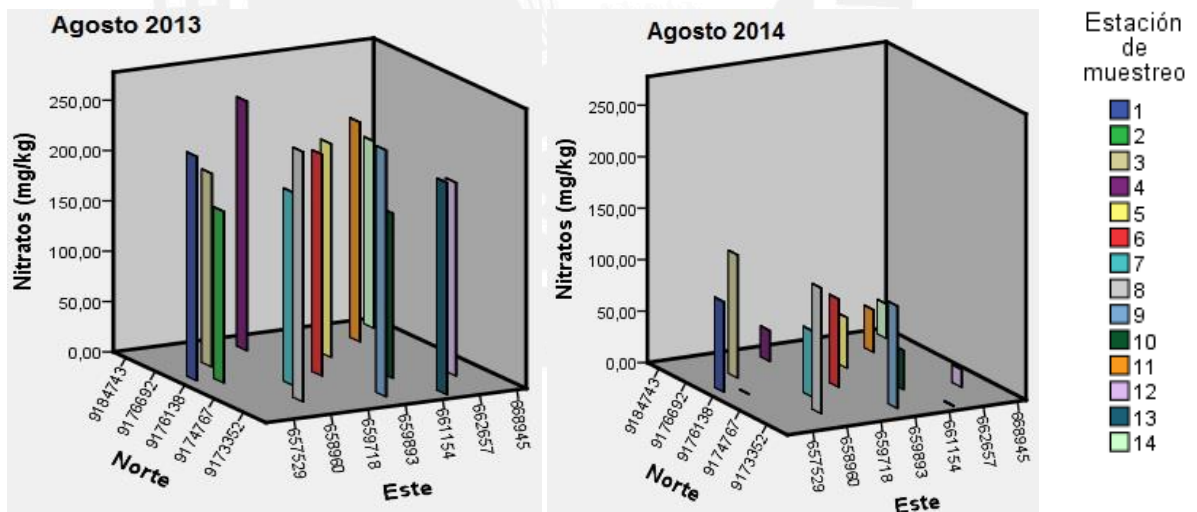


Figura 55. Comparación de la concentración de nitratos

En la figura 55 se observa que la concentración de nitratos es en general alta en los tres sectores del área de estudio, ya que la concentración esperada es entre 30 y 100 mg/kg para la matriz de suelo. Las fuentes de nitratos son la nitrificación realizada por simbiosis bacteriana y los fertilizantes añadidos por los agricultores. Dado que los agricultores realizan quema del cultivo residual al finalizar la campaña agrícola, es

difícil que se desarrollen microorganismos a mediano plazo que capturen y acumulen el nitrógeno atmosférico para nitrificar el suelo. Por lo tanto, el aporte de los microorganismos no es tan alto a comparación de otro factor más resaltante: los fertilizantes.

Los fertilizantes empleados por los agricultores de la zona incluyen úrea, nitrato de amonio, fosfato de calcio, sulfato de amonio, etc. Dado que los suelos son salinizados, es de esperar que una medida a corto plazo para incrementar la fertilidad sea el uso desmedido de fertilizantes. Por lo tanto, las altas concentraciones de nitratos se deben al uso excesivo de fertilizantes.

Además, se observa en la figura 55 que hubo una disminución en todos los puntos de muestreo de la concentración de nitratos a lo largo de un año. Esto se debe a que el nitrato es un recurso para las plantas cuando está en épocas de sequía como la que atravesó la zona en enero y febrero de 2014. Por lo tanto, las plantas consumen este nutriente y se adaptan a las condiciones fuertemente áridas para resistir la sequía. Dado que este fue un año atípico, se hubiese esperado obtener la concentración de nitratos muy similar a la de agosto de 2013 en otras condiciones habituales.

Los resultados de la determinación de sulfatos se muestran en la tabla 41 y figura 56.

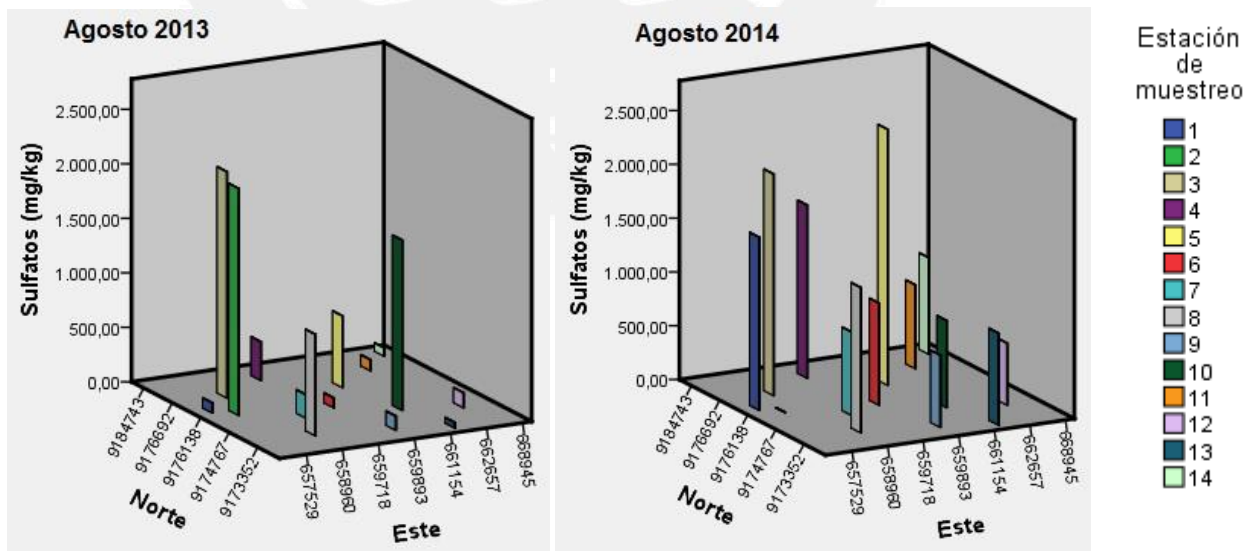


Figura 59. Comparación de la concentración de sulfatos

La concentración de sulfatos es un indicador directo del uso de fertilizantes en la zona. Esto se debe a que los agricultores dosifican fertilizantes y, ante la carencia del agua debido a la fuerte evaporación, las sales de estos agroquímicos se incorporan al suelo e incrementan el fenómeno de salinización. En la figura 59, se observa que la concentración de sulfatos es alta en el sector bajo y media en el sector medio. A partir del análisis de las muestras se sugiere la siguiente explicación: esto puede deberse a que los agricultores hayan podido añadir desmedidamente los fertilizantes para forzar la producción del arroz. Se recomienda realizar un estudio posterior para verificar estos posibles hechos descritos.

En el sector medio (último transecto perpendicular a la costa) se observa que la concentración es baja debido a la erosión eólica que sufren los suelos de esta zona diariamente. El avance de la arena también influye al remover las capas superficiales y se lleva el sulfato que aún no puede ser incorporado al perfil del suelo.

Además, se observa que las concentraciones de sulfatos se han incrementado fuertemente a lo largo de un año por las razones descritas anteriormente. Este hecho trajo como consecuencia el aumento de las concentraciones de sulfatos y nitratos y, además, contribuyó con el fenómeno de salinización de los suelos por incremento de la conductividad eléctrica que es proporcional a la concentración de los iones.

Este incremento también se dio en las parcelas abandonadas. Esto se debe al movimiento de las sales por los ciclos de desplazamiento de sales del litoral y antropogénicos, como también por la ascensión capilar del azufre en el agua subterránea ya que el suelo se convierte en una esponja por el alto contenido de arena que ha sido desplazada e incorporada al perfil del suelo. Por lo tanto, el azufre que es beneficioso para la fertilidad de las plantas se convirtió en otro factor que acelera y degrada el suelo por salinización, debido a su uso excesivo y sin control.

Una medida conocida de los agricultores ante la carencia de agua o fenómenos de degradación, es el cambio de cultivo o de especie vegetal en la campaña agrícola. En la estación 9 se observó que el cultivo de arroz fue cambiado por el de quinua. La quinua es una especie vegetal cuya adaptación ha sido comprobada en la costa de Chile en los últimos años como una alternativa de cultivo de bajo consumo hídrico y con un rango de tolerancia de parámetros físico-químicos más flexibles que el arroz. (Centro de Estudios Avanzados en Zonas Áridas, 2015)

4.3.7. Relación C/N

En la tabla 42, se observa que la relación C/N es menor a 25 en la mayoría de puntos, lo que indica que el nitrógeno orgánico se encuentra disponible para las plantas. Esto permite que la materia orgánica sea útil como recurso para las plantas. De esta manera, la fertilidad actual de los cultivos se explica por el alto contenido de materia orgánica disponible, a pesar que los suelos se encuentren degradados por sales.

La disponibilidad de la materia orgánica favorece la simbiosis entre los microorganismos presentes en el suelo y las plantas. La aparición de estos microorganismos es lenta luego del periodo de quema del cultivo residual como es de inferir en estos resultados.

4.3.8. Análisis elemental por espectrometría de FRX

En la figura 49 y tabla 43, se pueden observar los distintos elementos obtenidos en el espectro de fluorescencia de rayos X. Muchos de estos corresponden a micronutrientes y macronutrientes del suelo. No se encontraron elementos atípicos como arsénico o cromo que pueden estar eventualmente en cultivos de arroz contaminados. A nivel de cuentas, se puede apreciar que las concentraciones más altas de cada elemento, en comparación del resto, se encuentran en la muestra de la Estación 7, mientras que las más bajas se encuentran en la Estación 6.

Debido a que el análisis fue realizado con muestras secas a 105 °C, era de esperarse que la cantidad de azufre reportada sea baja, debido a que el sulfato puede reducirse a sulfuro y constituir uno de los componentes volátiles del suelo. Lo mismo ocurre en el caso del cloro. Por ello, se propone realizar la medición con las mismas condiciones pero de un suelo seco a 60 °C de manera que se evite la evaporación de volátiles.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

Se diseñó un programa de monitoreo considerando 14 estaciones de muestreo de suelo y 3 estaciones de muestreo de agua, mediante un diseño de muestreo sistemático. Se implementaron y validaron metodologías para análisis físicos de suelo: textura por el método del hidrómetro ya que poseía un porcentaje de error menor de 1 a 2 % frente al método de la pipeta, de 2 a 12 %; densidad aparente por el método del cilindro biselado y humedad por una norma ASTM. La ley de Stokes fue verificada para todas las muestras y la arena sedimentó a los 40 segundos de iniciado el ensayo del método del hidrómetro.

Se implementaron y validaron metodologías para análisis químicos de suelo. Se validó el análisis de conductividad eléctrica y potencial de hidrógeno por un procedimiento consolidado de extracción, filtración y centrifugación del extracto acuoso en una proporción definida suelo/agua 1:5, bajo una medición directa con electrodos previamente calibrados. Se validó el análisis de metales disponibles por espectrometría de absorción atómica en el extracto de saturación 1:1 bajo dos metodologías distintas: método del estándar externo (sodio, potasio y magnesio) y el método de adición estándar (calcio). Los criterios tomados para discernir entre ambas metodologías incluyeron los bajos porcentajes de error (menores al 5 %) y que las especies poseían errores negativos, es decir, que no existían otras especies absorbentes debido a la matriz. Se siguieron las normas ASTM respectiva para el análisis de materia orgánica y carbono inorgánico, cloruros, sulfatos y nitratos. El análisis de la relación C/N fue tomado de la metodología propuesta por la compañía Leco®.

De acuerdo a los parámetros físicos, se encontró que los suelos del sector bajo son arenosos, poseen baja capacidad de retención de agua, presentan estructura muy abierta, adecuada aireación y el espacio necesario para que las plantas puedan crecer. Los suelos del sector medio poseen moderada capacidad de retención de agua, tienden a la textura franca y poseen una estructura satisfactoria. Por otro lado, se evidenció erosión eólica por avance de la arena paralela a la costa, lo que trajo como consecuencia la disminución de la densidad aparente, pérdida de estructura y disminución de humedad.

De acuerdo a los parámetros químicos, se encontró que los suelos del sector bajo afrontan un serio proceso de salinización y sodificación con potenciales de hidrógeno de 7,5 a 8,5, debido a la baja capacidad de retención de agua (menor a 2 %), excesiva evaporación de agua, alto nivel freático, su cercanía al litoral y el uso excesivo de fertilizantes debido a las altas concentraciones de sulfatos y nitratos encontrada. Sin embargo, el alto contenido de materia orgánica disponible (mayor a 2 %) justifica que esos suelos aún toleren cultivos de arroz. El agua de riego contribuye al fenómeno de manera acumulativa por el aporte de las sales. El arroz y la quinua poseen características de CE y pH que se adaptan a las condiciones.

5.2. Recomendaciones

Se sugiere abordar otros temas importantes para obtener un diagnóstico completo del área de estudio, como el estudio de la erosión eólica o la fertilidad. Estos estudios podrían ser realizados de manera anual repartidos en tres o cuatro muestreos ya que la zona presenta una variación considerable en sus propiedades fisicoquímicas. Las metodologías para otros parámetros complementarios como N, P o metales pesados deben ser igualmente revisadas y validadas como en este estudio, para así tener resultados certeros y confiables. Los resultados pueden ser sistematizados y especializados para, de esta manera, presentar los resultados a las autoridades del MINAG para que realicen medidas correctivas y remediadoras de este serio problema ambiental.

Para detener la erosión eólica de las parcelas abandonadas, se sugiere iniciar la plantación de especies freatofitas que presentan una buena adaptación al ecosistema árido del área de estudio. Las cactáceas son una buena alternativa para detener este fenómeno de degradación. Estas poseen la característica de realizar fotosíntesis durante la noche (CAM) y poseen adaptaciones especiales a los climas áridos como en la zona de estudio. (Tavares y Sabogal, 2001)

Por otro lado, se sugiere entablar una comunicación directa con las comunidades agricultoras del distrito de San Pedro de Lloc para explicar el impacto del uso excesivo de fertilizantes en sus cultivos y técnicas de riego óptimas. Además, se sugiere medir el impacto anual en las propiedades físicoquímicas del suelo, de la introducción del cultivo de quinua que se ha realizado en un cultivo del sector bajo.

Para determinar el aporte del agua de riego en la salinización de los suelos de la zona, se sugiere realizar un estudio temporal de los distintos parámetros de calidad de agua y suelo descritos en el presente trabajo, con una frecuencia semanal a lo largo de un año. Con este estudio, se identificará la influencia de las distintas variables del agua (caudal del canal de riego y drenes, influencia de la napa freática, influencia de la marea, etc.) en las propiedades químicas del suelo. Además, se confirmará el aporte acumulativo de sales del agua de riego al fenómeno de salinización de los suelos.

Finalmente, se recomienda poner en funcionamiento las estaciones meteorológicas del distrito de San Pedro de Lloc con la finalidad de monitorear adecuadamente el clima y otras variables de la atmósfera y el suelo. De esta manera, se podrá estudiar adecuadamente el desarrollo de los fenómenos naturales y determinar las alternativas de solución a corto, mediano y largo plazo.



6. BIBLIOGRAFÍA

- Agrobanco (2012). *Requerimientos agroclimáticos de la quinua*. En: Especial del cultivo de quinua. Diciembre de 2012. Consulta: julio de 2015.
Disponible en:
http://www.agrobanco.com.pe/pdf_cpc/RevistaAGROPECUARIA7.pdf
- Abrol, I. Yadav, J. Massoud, F. (1988). *Salt-Affected Soils and their Management*. Rome: FAO. Consulta: julio de 2013.
Disponible en: <http://www.fao.org/docrep/x5871e/x5871e00.htm#Contents>
- Almorox, J. López, F. Rafaelli, S. (2010). *La degradación de los suelos por erosión hídrica. Métodos de estimación* (Primera ed.). Murcia: Ediciones de la Universidad de Murcia. Consulta: julio de 2013.
Disponible en:
http://books.google.com.pe/books?id=bSpiNY_nwOIC&source=gbs_navlinks_s
- Alva, C. Alphen, J. Torre, A. Manrique, L. (1976). *Problemas de drenaje y salinidad en la costa peruana*. Países bajos: International institute for land reclamation and improvement.
- Amezketá, E. (2006). An integrated methodology for assessing soil salinization, a precondition for land desertification. *Journal of Arid Environments*, **67** (4), 594–606. doi:10.1016/j.jaridenv.2006.03.010
- ASTM (2013a). Standard Practice for Sampling with a Scoop 1, *04* (Reapproved 2012), 2. doi:10.1520/D5633-04R12.2
- ASTM (2013b). Standard Test Methods for Calcium and Magnesium In Water 1, 1–9. doi:10.1520/D0511-09.2
- ASTM (2013c). Standard Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water 1, *95*(Reapproved 2009), 1–8. doi:10.1520/D1125-95R09.2

- ASTM (2013d). Standard Test Method for Sodium in Water by Atomic Absorption Spectrophotometry 1, 12–15. doi:10.1520/D4191-08.2
- ASTM (2013e). Standard Test Methods for Moisture , Ash , and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils, 10. doi:10.1520/D2974-07A.2
- ASTM (2013f). Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils, 63(Reapproved 2007), 1–8. doi:10.1520/D0422-63R07.2
- ASTM (2013g). Standard Test Methods of pH of Water 1, 1–10. doi:10.1520/D1293-11.2
- ASTM (2013h). Standard Test Method for Potassium in Water by Atomic Absorption, 1–4. doi:10.1520/D4192-08.2
- ASTM (2013i). Standard Practices for Preserving and Transporting Soil Samples 1, 95 (Reapproved 2007), 1–11. doi:10.1520/D4220-95R07.2
- Bautista, F. Delfín, H. Palacio, J. Delgado, M. (2004). *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales* (Primera ed.) 507 pp. Mexico: Universidad Autónoma de México.
- Bretnall, A. E., y Clarke, G. S. (2011). *II. VALIDATION OF ANALYTICAL TEST METHODS. Handbook of Modern Pharmaceutical Analysis* (2nd ed., Vol. 10, pp. 429–457). Elsevier Inc. doi:10.1016/B978-0-12-375680-0.00011-5
- Centro de Estudios Avanzados en Zonas Aridas (2015). Quinoa Chile. Consulta: julio de 2015. Disponible en: <http://www.quinoa-chile.cl/>
- Cepeda, J. (1991). *Química de suelos* (Segunda ed.). México: Editorial Trillas.
- Cheremisinoff, N. Cheremisinoff, P. (1993). *Water treatment and waste recovery: Advanced technology and applications*. 310 pp. New Jersey: Prentice Hall.

Cobertera, E. (1993). *Edafología aplicada* (p. 326). Madrid: Ediciones Cátedra S.A.

Flores, B. (2011). Diseño y Validación de un método de análisis por espectrofotometría UV-VIS para Cinc (II) y Mercurio (II) en muestras acuosas. Tesis de Licenciatura en Química, Facultad de Ciencias e Ingeniería. Pontificia Universidad Católica del Perú.

Fox, E. (2013). *Evaluación de pérdida de suelo por salinización en la parte baja de la cuenca del Jequetepeque: San Pedro de Lloc (1980-2003)*. Tesis de Licenciatura en Geografía y Medio Ambiente, Facultad de Letras y Ciencias Humanas. Pontificia Universidad Católica del Perú.

Harris, D. (2003). *Quantitative Chemical Analysis* (Sexta edición) 739 pp. New York: Freeman y Co.

Hazelton, Pam. Murphy, B. (2007). *Interpreting Soil Test Results: What do all the numbers mean?* (Segunda edición) 151 pp. Sydney: Csiro Publishing.

Inbar, M., y Llerena, C. a. (2000). Erosion Processes in High Mountain Agricultural Terraces in Peru. *Mountain Research and Development*, **20** (1), 72–79. doi:10.1659/0276-4741(2000)020[0072:EPIHMA]2.0.CO;2

INEI. (2013). Comportamiento de la Economía Peruana en el Primer Trimestre de 2013. Consulta: julio de 2013.
Disponibile en: <http://www.inei.gob.pe/web/BoletinFlotante.asp?file=16477.pdf>

Jahnsen, M. (2013). Impacto de la represa de Gallito Ciego en la pérdida de tierras de cultivo por salinización en la cuenca baja del río Jequetepque 1980-2003. Tesis de Licenciatura en Geografía y Medio Ambiente, Facultad de Letras y Ciencias Humanas. Pontificia Universidad Católica del Perú.

Jeffery, G. Bassett, J. Mendham, J. Denney, R. (1989). *Vogel's Textbook of quantitative chemical analysis*. (Fifth edition) 906 pp. Great Britain: Longman Scientific y Technical.

- Junta de Usuarios del sub-distrito Regulado Jequetepeque. (2011). *Seguimiento al plan de cultivo y riego. Campaña Agrícola 2010-2011*. Jequetepeque, La Libertad.
- McLaren, T. I., Guppy, C. N., Tighe, M. K., Forster, N., Grave, P., Lisle, L. M., y Bennett, J. W. (2012). Rapid, Nondestructive Total Elemental Analysis of Vertisol Soils using Portable X-ray Fluorescence. *Soil Science Society of America Journal*, **76** (4), 1436. doi:10.2136/sssaj2011.0354
- Miller-Ihli, J. O'Haver, T. Harnly, J. (1982) Direct Observation of Flame Atomic Absorption Spectral Interferences. *Analytical Chemistry* **54** (4). 799–803.
- Ministerio de Agricultura del Perú. (2011). *Evaluación de los problemas de salinidad y drenaje. Valles: Jequetepeque y Zaña*. 20 pp. Lima.
- Ministerio de Agricultura y Riego del Perú. (2013). *Uso actual del sector agrario*. Lima. Consulta: julio de 2013. Disponible en: <http://www.minag.gob.pe/portal/sector-agrario/recursos-naturales/suelo/uso-actual>
- Ministerio de Agricultura y Riego del Perú. (2013). *Estándares de calidad ambiental para suelo*. Consulta: julio de 2013. Disponible en: <http://www.minam.gob.pe/calidadambiental/wpcontent/uploads/sites/22/2013/10/D-S-N-002-2013-MINAM.pdf>
- Ministerio de Energía y Minas (2008). Atlas Eólico del Perú. Noviembre de 2008. Consulta: julio de 2015. Disponible en: http://www.osinergmin.gob.pe/newweb/uploads/Estudios_Economicos/AtlasEolicoLibro.pdf
- Municipalidad Provincial de Pacasmayo (2010). *Plan de Acondicionamiento Territorial: Provincia de Pacasmayo*. Consulta: julio de 2015. Disponible en: http://www.munisanpedrodelloc.gob.pe/website/images/acondicionamiento_territorial/PAT_Pacasmayo.pdf

- Oficina Nacional de Evaluación de Recursos Naturales. (1988). *Plan de ordenamiento ambiental de la cuenca del río Jequetepeque para la protección del reservorio Gallito Ciego y del valle agrícola*. 419 pp. Lima: Autoridad Nacional del Agua.
- Ortiz, I. Sanz, J. Dorado, M y Villar, S. (2007). *Técnicas de recuperación de suelos contaminados*. Madrid. Consulta: agosto de 2013. Disponible en:
<http://es.scribd.com/doc/74801001/Vt6-Tecnicas-Recuperacion-Suelos-dos>
- Palmer, R. Troeh, F. (1989). *Introducción a la ciencia del suelo* (Primera ed.) 159 pp. Méxicio: AGT Editor S.A.
- Pan, C., Liu, C., Zhao, H., y Wang, Y. (2013). Changes of soil physico-chemical properties and enzyme activities in relation to grassland salinization. *European Journal of Soil Biology*, **55**, 13–19. doi:10.1016/j.ejsobi.2012.09.009
- Porta, J. López-Acevedo, M. Roquero, C. (2003). *Edafología para la agricultura y el medio ambiente* (Tercera ed.) 960 pp. Madrid: Mundi-Prensa.
- Quispe, E. (2009). *Diseño de un programa de monitoreo de Agua Superficial en San Pedro de Lloc*. Tesis de Maestría en Química, Escuela de Posgrado. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Rios, N. (2013). *Estudio químico de sedimentos de la represa de Gallito Ciego como contribución al estudio de calidad ambiental del reservorio*. Tesis de Licenciatura en Química, Facultad de Ciencias e Ingeniería. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Sato, H., y Momoki, K. (1972). Successive photometric titration of calcium and magnesium. *Analytical Chemistry*, **44** (11), 1778–80. doi:10.1021/ac60319a005
- Sayegh, A. Bashour, I. I. (2007). *Methods of analysis for soils of arid and semi-arid regions* (First edition) 120 pp.. Rome: FAO.

- Senamhi (2015). Mapa de estaciones meteorológicas del Perú. Consulta: julio 2015.
Disponible en:
http://www.senamhi.gob.pe/include_mapas/_map_data_tesis.php?drEsta=13
- Senamhi (2014). Vientos fuertes en costa central y norte. Aviso Meteorológico 043.
Consulta: agosto de 2014. Disponible en:
http://www.senamhi.gob.pe/_0142.php?tip_alert=022&anio=2014&cod=043
- Setia, R., Gottschalk, P., Smith, P., Marschner, P., Baldock, J., Setia, D., y Smith, J. (2013). Soil salinity decreases global soil organic carbon stocks. *The Science of the Total Environment*, **465**, 267–72. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.08.028
- Skoog, D. Holler, F. Crouch, S. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* (Sixth edition). California: Thomson Higher Education.
- Skoog, D. West, D. Holler, J. Crouch, S. (2005). *Fundamentos de Química Analítica* (Octava edición) 1065 pp. Mexico, D.F.: CENGAGE Learning.
- Sonmez, S., Buyuktas, D., Okturen, F., y Citak, S. (2008). Assessment of different soil to water ratios (1:1, 1:2.5, 1:5) in soil salinity studies. *Geoderma*, **144** (1-2), 361–369. doi:10.1016/j.geoderma.2007.12.005
- Spector, J. (1955). Mutual Interferences and Elimination of Calcium Interference in Flame Photometry. *Analytical Chemistry*, **27**(9), 1452–1455. doi:10.1021/ac60105a027
- Tavares, C. Sabogal, A. (2001) Estabilización de dunas litorales utilizando *Sesuvium portulacastrum* L. En el departamento de La Libertad, costa norte del Perú. *Ecología Aplicada*. **2**, 1. ISSN (impreso): 1726-2216. Consulta: julio de 2015.
Disponible en: http://www.scielo.org.pe/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1726-22162003000100007

- Taverniers, I. De Loose, M. Van Bockstaele, E. (2004). Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. *Trends in Analytical Chemistry*, **23** (8), 535–552.
- USDA (1991). *Investigación de suelos* (Primera edición). México: Editorial Trillas.
- Vinelli, R. (2012). *Estudio analítico de nitratos en aguas subterráneas en el distrito de San Pedro de Lloc*. Tesis de Licenciatura en Química, Facultad de Ciencias e Ingeniería. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Wright, E. Delaune, R. (1946). Separation of Calcium from Magnesium By Oxalate Method in Samples of High Magnesium-Calcium Ratio. *Industrial and Engineering Chemistry*, **18** (7), 426–429.
- Zavaleta, A. (1992). *Edafología: el suelo en relacion con la producción*. Lima: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.
- Zusshi, Y. (1966). Spectral Interferences in Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry*. **38** (4), 585–587.