

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



**ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DE LA CALIDAD DEL AGUA DEL RÍO CACRA,
REGIÓN LIMA**

Tesis para optar el grado de Magister en Química que presenta la alumna

BETTY MERCEDES TEVES AGUIRRE

ASESORA

DRA. NADIA ROSA GAMBOA FUENTES

JURADO

DR. CARLOS HENRIQUE TAVARES CORRÊA

DR. JAVIER NAKAMATSU KUNIYOSHI

San Miguel, 2016

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo realizar un estudio fisicoquímico del agua del río Caca, que pertenece a la cuenca hidrográfica del río Cañete ubicada en la provincia de Yauyos en la Región Lima – Perú, para determinar la calidad del recurso que es destinado al riego de cultivos agrícolas y bebida de animales en una zona calificada de extrema pobreza.

El monitoreo se efectuó en sendas campañas en mayo y julio del 2015, en época de lluvias y estiaje respectivamente, definiéndose 6 estaciones de muestreo. En cada estación se hizo mediciones *in situ* y se tomó muestras para el análisis en el laboratorio. Los parámetros que se determinaron en campo fueron temperatura, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto y pH; los parámetros analizados en el laboratorio fueron demanda química de oxígeno, sólidos totales, sedimentables, suspendidos y disueltos, cloruros, bicarbonatos, nitratos, sulfatos, carbonatos, sodio, calcio, aluminio, cadmio, cobre, hierro, magnesio, plomo y cinc. Para los análisis de laboratorio se hizo uso de técnicas volumétricas, gravimétricas e instrumentales como las espectroscopías UV-Visible y de absorción atómica (AAS).

En base a los resultados obtenidos se determinó que los parámetros estudiados en el río Caca no sobrepasan los niveles establecidos en el estándar nacional de calidad ambiental para agua destinada a riego de vegetales y bebida para animales. El río Paluche, uno de los contribuyentes del río Caca, no cumple con los valores establecidos por el ECA para fosfatos (1,052 mg/L), Fe (1,005 mg/L) y pH (6,03). Del análisis realizado se concluye que el río Lincha tiene influencia en la calidad del agua del río Caca.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a mi familia. A mi padre por el esfuerzo que ha puesto en sacar adelante a sus hijas. A mi madre por su cariño y comprensión durante los años que he estado junto a ella. A mi amada hermana quien es mi compañera incondicional y con la que siempre puedo contar en todo.

Agradezco al CONCYTEC por brindarme una beca integral para realizar mis estudios de posgrado los cuales me han permitido adquirir nuevos conocimientos para mi desarrollo profesional.

Agradezco a mi asesora la Dra. Nadia Gamboa Fuentes por su paciencia, amistad y gran apoyo para la realización de este trabajo.

Al Ing. Jaime Eduardo Huamán Guerrero, alumno de la Maestría en Gestión de Recursos Hídricos de la PUCP por el apoyo para poder contactar con los habitantes de la ciudad de Caca y acompañarme en realizar una salida de reconocimiento de la zona de estudio.

Agradezco también al grupo de investigación GRIDES-PUCP por brindar materiales y reactivos en el trabajo de campo y experimental.

Agradezco a la comunidad de San Pedro de Caca, en especial al presidente de la comunidad Donato Julian Portas Molleda quien nos brindó hospedaje durante los días de muestreo y expedición.

Agradezco a mis compañeros Glibver Vasquez Villafana y Pieer Ruiz Olortino, alumnos de la Maestría en Química, por su apoyo y amistad a lo largo de todo el trabajo realizado.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
2	MARCO TEÓRICO	3
2.1	Descripción del área de estudio	3
2.1.1	Distrito de Caca	3
2.1.2	La subcuenca del río Caca	9
2.1.3	Actividad minera en el distrito de Caca	11
2.2	Calidad del agua	13
2.2.1	Oxígeno disuelto y temperatura	15
2.2.2	pH.....	16
2.2.3	Conductividad eléctrica	16
2.2.4	Sólidos	17
2.2.5	Carbonatos y bicarbonatos	18
2.2.6	Cloruros	19
2.2.7	Materia orgánica.....	20
2.2.8	Nutrientes	20
2.2.9	Sulfatos.....	22
2.2.10	Metales	23
3	METODOLOGÍA.....	25
3.1	Metodología de muestreo.....	25
3.1.1	Frecuencia de muestreo.....	25
3.1.2	Estaciones de muestreo.....	25
3.1.3	Selección de parámetros.....	31
3.1.4	Toma y preservación de muestras.....	31
3.2	Mediciones de parámetros <i>in situ</i>	33
3.2.1	Temperatura y pH.....	33
3.2.2	Conductividad eléctrica	33
3.2.3	Oxígeno disuelto.....	33
3.2.4	Medición del caudal.....	34

3.3	Metodologías analíticas	34
3.3.1	Reactivos utilizados.....	35
3.3.2	Equipos utilizados.....	37
3.3.3	Determinación de sólidos	37
3.3.4	Determinación de carbonatos y bicarbonatos	40
3.3.5	Determinación de cloruros	40
3.3.6	Determinación de demanda química de oxígeno	41
3.3.7	Determinación de fosfatos.....	42
3.3.8	Determinación de nitratos	42
3.3.9	Determinación de sulfatos.....	43
3.3.10	Determinación de metales.....	43
3.3.11	Manejo de residuos	44
4	RESULTADOS.....	45
4.1	Resultados de parámetros <i>in situ</i>	45
4.1.1	Caudal.....	45
4.1.2	Temperatura y pH.....	45
4.1.3	Conductividad eléctrica	45
4.1.4	Oxígeno disuelto.....	45
4.2	Resultados de parámetros fisicoquímicos	47
4.2.1	Sólidos totales, disueltos, suspendidos y sedimentables.....	47
4.2.2	Carbonatos y bicarbonatos	49
4.2.3	Cloruros	49
4.2.4	Demanda química de oxígeno	50
4.2.5	Fosfatos	50
4.2.6	Nitratos.....	51
4.2.7	Sulfatos.....	51
4.2.8	Metales	52
4.3	Análisis estadístico	57
5	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	60

5.1	Caudal.....	60
5.2	Temperatura y pH.....	60
5.3	Conductividad eléctrica.....	62
5.4	Oxígeno disuelto.....	63
5.5	Sólidos totales, disueltos, suspendidos y sedimentables.....	65
5.6	Carbonatos y bicarbonatos.....	68
5.7	Cloruros.....	68
5.8	Demanda química de oxígeno.....	69
5.9	Fosfatos.....	70
5.10	Nitratos.....	71
5.11	Sulfatos.....	72
5.12	Metales.....	73
6	CONCLUSIONES.....	78
7	RECOMENDACIONES.....	79
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Precipitación promedio mensual.....	3
Figura 2. Temperatura media mensual.....	4
Figura 3. Ubicación del distrito de Caca, provincia de Yauyos.....	5
Figura 4. Ruinas de Purun-Wasi.....	6
Figura 5. Población total por grupos de edad según el censo del 2007.....	9
Figura 6. Subcuencas del río Cañete.....	10
Figura 7. Ocurrencias mineras cercanas al distrito de Caca.....	12
Figura 8. Equilibrio de especies para el sistema CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-}	19
Figura 9. Transformación de los compuestos nitrogenados.....	22
Figura 10. Distribución de los puntos de monitoreo.....	26
Figura 11. Estación de muestreo E1.....	27
Figura 12. Estación de muestreo E2.....	28
Figura 13. Estación de muestreo E3.....	28
Figura 14. Estación de muestreo E4.....	29
Figura 15. Estación de muestreo E5.....	30
Figura 16. Estación de muestreo E6.....	30
Figura 17. Determinación de sólidos totales.....	38
Figura 18. Determinación de sólidos totales disueltos.....	38
Figura 19. Determinación de sólidos totales suspendidos.....	39
Figura 20. Determinación de sólidos sedimentables.....	39
Figura 21. Determinación de alcalinidad total.....	40
Figura 22. Determinación de cloruros.....	41
Figura 23. Determinación de DQO.....	42
Figura 24. Determinación de sulfatos.....	43
Figura 25. Gráfico del caudal correspondiente a las dos campañas de muestreo.....	60

Figura 26: Gráfico de temperatura correspondiente a las dos campañas de muestreo.	61
Figura 27. Gráfico de pH correspondiente a las dos campañas de muestreo.....	62
Figura 28. Gráfico de CE correspondiente a las dos campañas de muestreo.	63
Figura 29. Gráfico de OD correspondiente a las dos campañas de muestreo.....	64
Figura 30. Gráfico de ST correspondiente a las dos campañas de muestreo.....	65
Figura 31. Gráfico de STD correspondiente a las dos campañas de muestreo.....	66
Figura 32. Gráfico de STS correspondiente a las dos campañas de muestreo.	67
Figura 33. Gráfico de bicarbonatos correspondiente a las dos campañas de muestreo.	68
Figura 34. Gráfico de cloruros correspondiente a las dos campañas de muestreo.	69
Figura 35. Gráfico de DQO correspondiente a las dos campañas de muestreo.	70
Figura 36. Gráfico de fosfatos correspondiente a las dos campañas de muestreo.....	71
Figura 37. Gráfico de nitratos correspondiente a las dos campañas de muestreo.	72
Figura 38. Gráfico de sulfatos correspondiente a las dos campañas de muestreo.....	73
Figura 39. Gráfico de sodio correspondiente a las dos campañas de muestreo.....	74
Figura 40. Gráfico de calcio correspondiente a las dos campañas de muestreo.....	75
Figura 41. Gráfico de magnesio correspondiente a las dos campañas de muestreo. .	75
Figura 42. Gráfico de aluminio correspondiente a las dos campañas de muestreo.....	76
Figura 43. Gráfico de hierro correspondiente a las dos campañas de muestreo.....	76
Figura 44. Gráfico de plomo correspondiente a la segunda campaña de muestreo....	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Población económicamente activa por rama de actividad del distrito de Caca.	7
Tabla 2. Ubicación de las ocurrencias mineras cercanas al distrito de Caca.....	11
Tabla 3: Criterios de calidad del agua	14
Tabla 4. Efecto toxicológico de metales	24
Tabla 5. Ubicación de estaciones de muestreo.....	25
Tabla 6. Requisitos para toma de muestras de agua y preservación	33
Tabla 7. Métodos analíticos seleccionados.	35
Tabla 8. Lista de reactivos.	36
Tabla 9. Lista de equipos.	37
Tabla 10. Datos de los parámetros medidos <i>in situ</i>	46
Tabla 11. Concentración de sólidos totales, disueltos, suspendidos y sedimentables. 48	
Tabla 12. Concentración de carbonatos y bicarbonatos.	49
Tabla 13. Concentración de cloruros.	49
Tabla 14. Concentración de demanda química de oxígeno.....	50
Tabla 15. Concentración de fosfatos.	50
Tabla 16. Concentración de nitratos.	51
Tabla 17. Concentración de sulfatos.	51
Tabla 18. Concentración de sodio, calcio y magnesio.	53
Tabla 19. Concentración de aluminio, hierro y cobre.	54
Tabla 20. Concentración de cinc, plomo y cadmio.....	55
Tabla 21. Exactitud, límite de detección y cuantificación de los métodos.	56
Tabla 22. Aseguramiento y control de la calidad del muestreo.....	57
Tabla 23. Matriz de correlaciones.....	58

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy (Espectroscopía de absorción atómica)
APHA	American Public Health Association, USA (Asociación Estadounidense de Salud Pública)
ANA	Autoridad Nacional del Agua, Perú
CE	Conductividad eléctrica
CC	Concentrado
DBO	Demanda biológica de oxígeno
DIGESA	Dirección General de Salud Ambiental, Perú
DQO	Demanda química de oxígeno
ECA	Estándares de Calidad Ambiental, Perú
EPA	Environmental Protection Agency, USA (Agencia de Protección Ambiental)
FAO	Food and Agriculture Organization (Organización para la Agricultura y la Alimentación)
FIAS	Flow Injection for Atomic Spectroscopy (Espectroscopía atómica por inyección en flujo)
GEOCATMIN	Sistema de Información Geológico y Catastral Minero
GPS	Global Positioning System (Sistema Mundial de Posicionamiento)
INEI	Instituto Nacional de Estadística e Informática, Perú
INGEMMET	Instituto Geológico Minero y Metalúrgico, Perú
km	Kilómetro
km ²	Kilómetro cuadrado
LOD	Limit of detection (Límites de detección)
LOQ	Limit of quantification (Límite de cuantificación)
MINAGRI	Ministerio de Agricultura y Riego, Perú
MINAM	Ministerio del Ambiente, Perú
m s.n.m.	Metros sobre el nivel del mar
OD	Oxígeno disuelto
SENAMHI	Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología, Perú
SS	Sólidos sedimentables
ST	Sólidos totales
STD	Sólidos totales disueltos
STS	Sólidos totales suspendidos
USDANRCS	United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service, USA (Departamento de Agricultura y Conservación de Recursos Naturales de los Estados Unidos)
UTM	Universal Transverse Mercator (Universal Transversal de Mercator)
UV	Ultravioleta

1 INTRODUCCIÓN

El agua es esencial para la vida humana y cuidado del medio ambiente. El agua como recurso natural valioso comprende ambientes marinos, estuarios, agua dulce (ríos y lagos) y aguas subterráneas que se extienden a través de las zonas costeras y del interior [1,2]. Teniendo en cuenta que el acceso sostenible al agua es esencial para la vida, salud y bienestar humano es que se ve necesario definir el concepto de calidad para los cuerpos de agua [3,4]. La calidad del agua es comúnmente definida por sus características físicas, químicas, biológicas y estéticas (apariencia y olor) [1,2,5]. La calidad del agua se ve impactada por varios factores en los que se incluyen el crecimiento de la población, la urbanización, los cambios en el uso de los terrenos y la hidrología, las opciones energéticas, el cambio climático, etc. [6–10].

Para llevar a cabo la evaluación de calidad del agua de un cuerpo hídrico es necesario monitorear sus características físicas, químicas y biológicas [11]. La Ley General del Ambiente establecida por el Ministerio del Ambiente (MINAM) define Estándar de Calidad Ambiental (ECA) como “la medida que establece el nivel de concentración o grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos presentes en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no presenta riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente”. En el país, los ECAs para aguas están aprobados en el Decreto Supremo N° 002-2008-MINAM [12].

El río Caca, ubicado al sureste de la provincia de Yauyos en la región Lima, es el recurso hídrico que abastece al distrito del mismo nombre [13], con una población de 591 habitantes de acuerdo al último censo del 2009 [14]. Su principal actividad económica es la agricultura y las aguas de este río deben cumplir los parámetros para la Categoría III - Aguas para riego de vegetales de consumo crudo y bebidas de animales de la Ley de Recursos Hídricos, Ley N° 29338, según la Resolución Jefatural N° 202-2010-ANA [15]. En ninguno de los estudios realizados por el Ministerio de Agricultura y Riego (MINAGRI) [16], la Autoridad Nacional del Agua (ANA) [17], la Dirección General de Salud Ambiental (DIGESA) [18,19] y el Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología (SENAMHI) [20] en el río Cañete se ha considerado evaluar la calidad del agua del río Caca que es afluente de este. Debido a esta ausencia de información no se sabe si el río Caca tiene algún tipo de contaminación, ya sea por exceso de fertilizantes, por actividad minera cercana a la zona de estudio o por actividades de la misma población.

Por lo expuesto anteriormente, el presente trabajo pretende hacer el análisis fisicoquímico de la calidad del agua del río Caca, debido a la ausencia de estudios e

información actualizada dado que este río es el recurso hídrico de una población que vive en extrema pobreza [14,21], con altos niveles de desnutrición y que destinan estas aguas para riego de sus cultivos de subsistencia sin tratamiento previo.

El objetivo general de esta tesis es contribuir con información química que permita determinar la calidad del agua del río Caca y si el consumo de las aguas de este recurso amenaza la calidad de vida de la población asociada al distrito de Caca.

Los objetivos específicos propuestos son:

- Caracterizar el área de estudio para reconocer e identificar la problemática del distrito de Caca y adquirir información para la toma de decisiones.
- Seleccionar los parámetros fisicoquímicos para el estudio de las aguas superficiales del río Caca en base a los estándares nacionales de calidad ambiental para agua - categoría III.
- Diseñar un plan de monitoreo para la toma de muestras en las aguas superficiales del río Caca que pueda ser usado para vigilancia ambiental.
- Cuantificar los parámetros fisicoquímicos seleccionados con rigurosidad analítica.
- Diagnosticar la calidad del agua en el río Caca en el año 2015 según los usos prioritarios del recurso.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Descripción del área de estudio

2.1.1 Distrito de Caca

2.1.1.1 Aspectos geográficos

El distrito de Caca se encuentra ubicado en la región Lima, en la zona sur de la provincia de Yauyos, a 12° 49' 10" latitud sur y 57° 07' 10" latitud oeste, a 2721 m s. n. m. y con una extensión superficial de 6901,58 km². El pueblo de Caca se encuentra a una distancia de 65 km hacia el sur de la capital de la provincia de Yauyos. El distrito de Caca limita con los siguientes distritos, por el norte con el distrito de Tupe, por el sur con el distrito de Hongos y Lincha, por el este con el distrito de Tupe y la región de Huancavelica, y por el oeste con los distrito de Víñac y Catahuasí (ver Figura 3) [13,22].

El distrito de Caca, de acuerdo a la información climatológica tomada de la estación meteorológica de Yauyos (precipitación y temperatura), presenta un clima semiárido mesotermal [17]. La precipitación total mensual del distrito muestra un mayor valor en el periodo de diciembre a marzo (ver Figura 1). La temperatura media mensual muestra un mayor valor en el periodo de octubre a febrero (ver Figura 2).

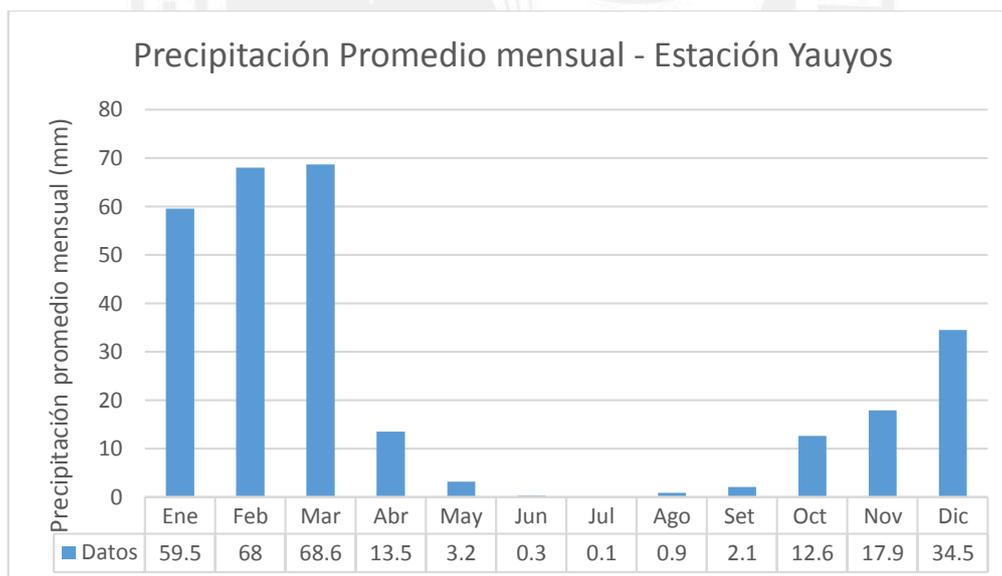


Figura 1. Precipitación promedio mensual, ANA datos 1964-2000 [17].

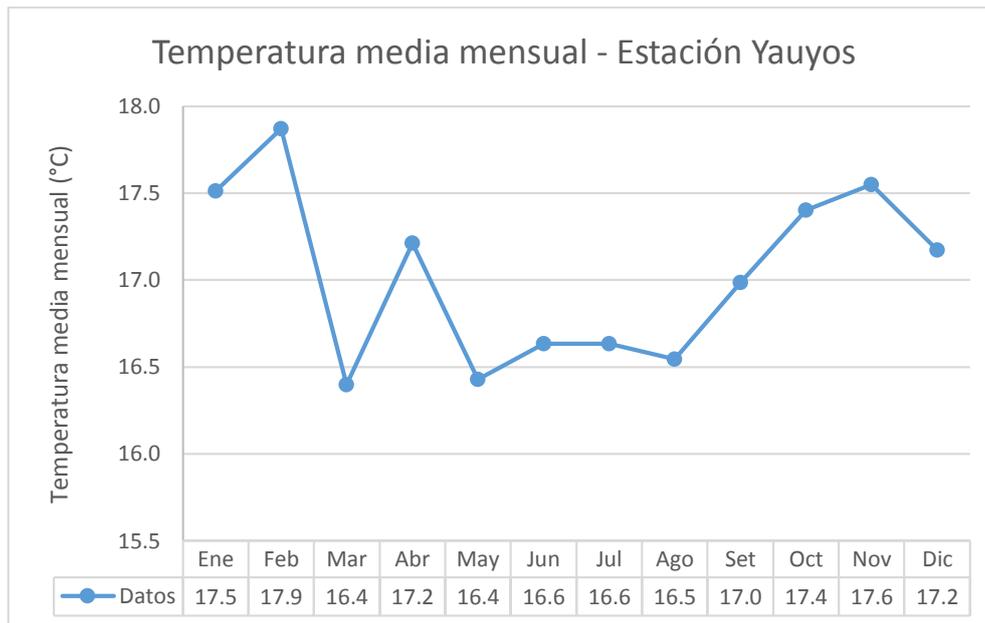


Figura 2. Temperatura media mensual , SENAMHI datos 2014 [23].

Entre los principales ríos del distrito de Caca están el río Paluche, que brinda sus aguas a los distritos de Caca y Hongos, y sirve de límites entre estos; el río Lincha que se une con el río Paluche en el anexo de Villa Franca y dan formación al río Caca (ver Figura 6). La topografía del distrito va desde lo más accidentado con profundas quebradas hasta las onduladas planicies que terminan en picachos y nevados [17,22]. “La geología presenta rocas sedimentarias principalmente areniscas, lutitas, calizas, e intercalaciones de material volcánicos (andesíticas, dacíticas), con sedimentos finos cuyas edades oscilan entre el jurásico inferior y el cuaternario reciente; también presenta rocas ígneas intrusivas que pertenecen al Batolito de la Costa, constituida por granitos, granodioritas, dioritas, tonalitas, etc.; y finalmente rocas ígneas extrusivas que están representadas por andesitas riolíticas, tufos y cenizas, etc”. [24]. La roca granodiorita está compuesta fundamentalmente por feldespato potásico (KAlSi_3O_8), cuarzo (SiO_2), feldespato plagioclasas alcalina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), mica biotita ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) y anfíbol ($\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$). La roca tonalita presenta los mismos compuestos que la granodiorita la diferencia entre ella es porcentaje de dichos compuestos en la roca, la cual es más rica en feldespato plagioclasas y anfíbol que la granodiorita. Las dioritas están compuestas por feldespato plagioclasas intermedia ($\text{CaAlSi}_3\text{O}_8$), anfíbol ($\text{Ca}_2(\text{Fe},\text{Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) y piroxenos ($\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ [25].

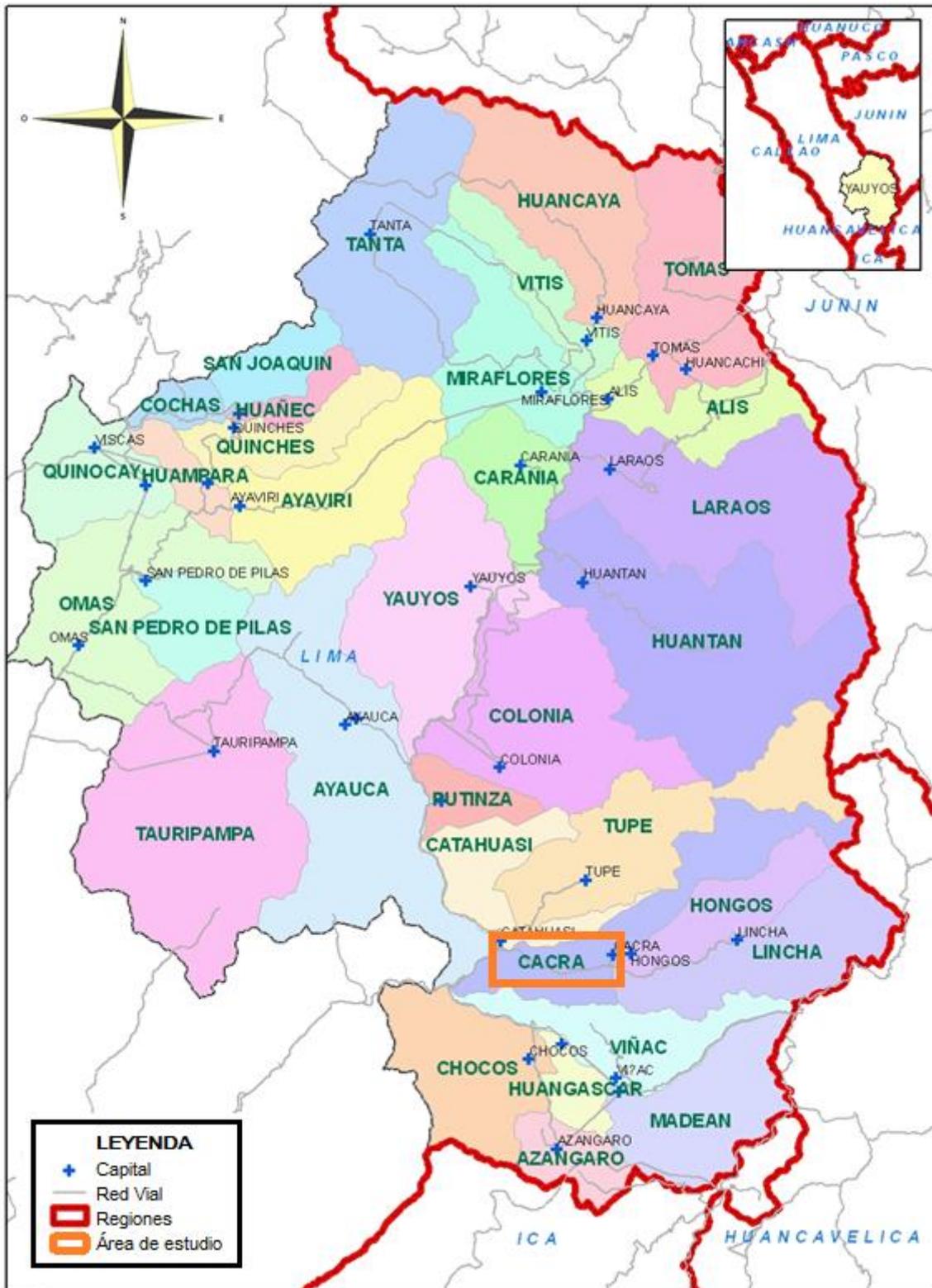


Figura 3. Ubicación del distrito de Caca, provincia de Yauyos [26].

2.1.1.2 Aspecto histórico

Etimológicamente, la palabra *Cacra* proviene del idioma Jaqaru que significa peña, debido a que dicho distrito está rodeado de peñas, de aproximadamente 100 a 200 metros. El distrito de Cacra tiene casas pequeñas, calles estrechas, que albergan gente trabajadora humilde que antiguamente hablaban el idioma Jaqaru que se fue cambiando al idioma Quechua, traído por los diferentes pueblos de Ayacucho, Huancavelica y Junín. En la época incaica, sus habitantes poblaron las partes altas de los cerros. En ellos dejaron vestigios de sus construcciones como las ruinas de Huanturo, Shacsha-Pucala y Purun-Wasi (ver Figura 4); dichas ruinas no han sido estudiadas hasta el momento [22].



Figura 4. Ruinas de Purun-Wasi [22].

En la época de la República, el pueblo de Cacra pertenecía al distrito de Huangascar, provincia de Castrovirreyna, departamento de Huancavelica, según se estableció en la Casa de Gobierno, el 16 de febrero de 1866, por el Presidente Provisorio de la República Mariano Ignacio Pardo. Luego, los cacraños se interesaron en la independencia de su pueblo y así buscar el desarrollo y transformación de Cacra; se creó el distrito de San Pedro de Cacra en la provincia de Yauyos durante el gobierno de Oscar R. Benavides el 15 de julio de 1936 con la Ley N° 8427 [13,22].

2.1.1.3 Aspecto político

El progreso del distrito de Caca se debe, fundamentalmente, a la buena administración política por parte de los pobladores ya que mediante acuerdos hacen que sobresalgan en diversos aspectos y luchan por convertirse en un distrito diferente. En el año 2015 dicho distrito se organiza bajo el régimen del alcalde (Edison Luben Sulca Molleda), el presidente de la comunidad (Donato Julian Portas Molleda), el vicepresidente (Fidel Aristeres Paucar Poma), el fiscal (Moises Graciano Huaman Valentin) y demás autoridades [22].

2.1.1.4 Aspecto económico

El distrito de Caca tiene una población económicamente activa de 221 habitantes de acuerdo al censo del 2007 del perfil sociodemográfico de la región Lima [21].

Tabla 1. Población económicamente activa por rama de actividad del distrito de Caca.

Rama de actividad	Habitantes
Agricultura	172
Pesca/Minería	-
Manufactura	6
Construcción	10
Comercio	9
Transporte y comunicación	-
Electricidad, gas y agua	6
Hoteles y restaurantes	-
Enseñanza	8
Otros servicios	10
Total	221

Fuente: Instituto Nacional de Estadística e Informática (INEI) [21]

Como se observa en la Tabla 1, el distrito de Caca tiene como principal actividad económica a la agricultura, los terrenos son óptimos para los más variados cultivos, aunque los preponderantes son el maíz, el trigo, la cebada, la papa, el frijol y en las partes altas cultivan la papa de color, la oca, la mashua. En la parte del valle, como su anexo de Villa Franca, se dedican a las plantas frutales como manzana, granadilla, duraznos, paltas, plátanos, etc. Según información directa de los pobladores del distrito de Caca también la ganadería es una de las actividades que más realizan debido a sus cerros llenos de pastos naturales que favorecen dicha actividad, en el anexo de Huarmicocha hay crianza de ovejas, donde la comunidad cuenta aproximadamente con

unos 3000 cabezas de ganado ovino. A todo esto acompaña el comercio; dicho movimiento comercial en los últimos años alcanzó un desarrollo inusitado que viene desarrollándose en el anexo de Villa Franca por ser una zona estratégica para el comercio, donde se realizan ferias, que reúnen clientes de toda la zona sur de la provincia de Yauyos con el fin de intercambiar productos de su región con productos de la costa [22].

En el distrito de Caca son pocos los artesanos, carpinteros, herreros, zapateros, e hilanderos que sobresalen y resaltan por confeccionar hermosas mantas y ponchos de lana de oveja, chalinas, gorros, chullos, guantes, que son vendidos en la feria de Villa Franca a los visitantes. El movimiento comercial propio del distrito de Caca es incipiente, su volumen se puede apreciar por la poca cantidad de establecimientos comerciales, pero el anexo de Villa Franca cuenta con un gran mercado comercial que abastece a los pueblos de Caca, Hongos, Tana, Lincha, Chacamarca y Chocamarca [22].

2.1.1.5 Aspecto demográfico

El distrito de Caca tiene una población de 544 habitantes de acuerdo al último censo del 2007 del perfil sociodemográfico de la región Lima [21]. Como se observa en la Figura 5 el distrito cuenta con una alta tasa poblacional de ancianos y menores de 14 años. En el distrito de Caca, 41,0% de la población es pobre, del cual 16,2% vive en extrema pobreza según el último mapa de pobreza provincial y distrital del 2009 [14]. La población mayor de 15 años de edad del distrito tiene una tasa de analfabetismo de 10,1% de un total de 347 pobladores, de los cuales 174 son hombres con una tasa de analfabetismo de 4,0% y 173 mujeres con una tasa de analfabetismo de 16,2% [21].

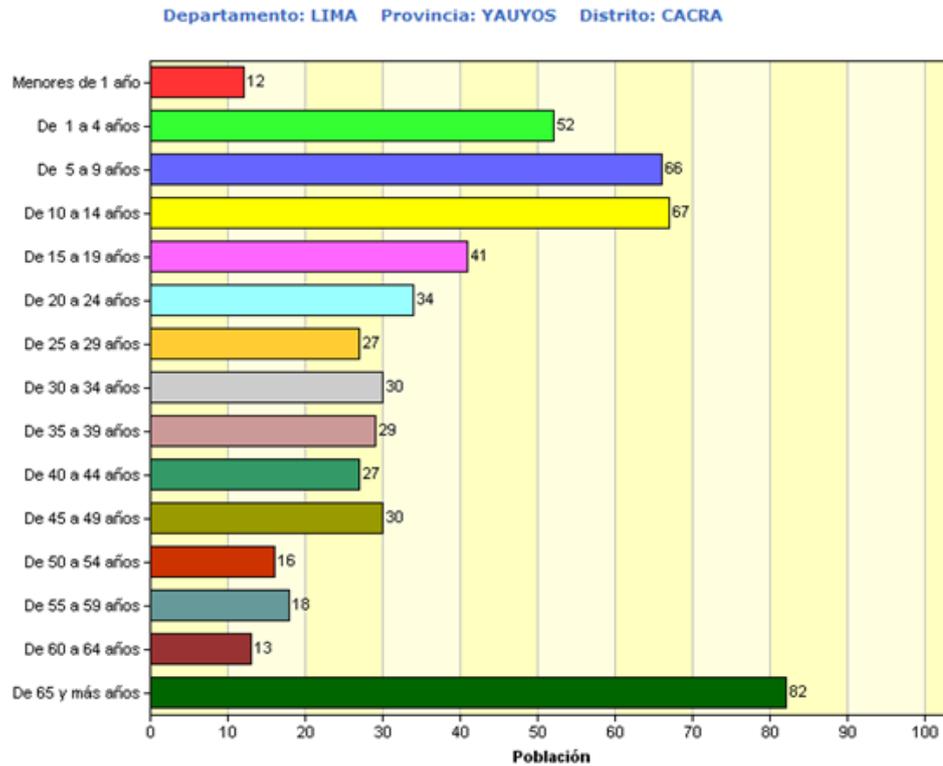


Figura 5. Población total por grupos de edad según el censo del 2007 [27].

2.1.2 La subcuenca del río Cacra

La cuenca del río Cañete tiene un área superficial de 6078,51 km². El río Cañete es de sexto orden y drena las escorrentías superficiales hacia el océano Pacífico mediante su cauce; el río Cañete tiene un recorrido de 235 km desde las nacientes en las alturas en la subcuenca de Tanta hasta la desembocadura al mar. La cuenca del río Cañete está conformada hidrográficamente por ocho subcuencas: Tanta (cuenca alta), Alis, Laraos, Huantán, Aucampi, Cacra, Tupe, Huangascar (ver Figura 6); y la cuenca misma del río Cañete (parte media, sectores de Carania, Yauyos, Colonia, Zuñiga, Pacaran y Lunahuana, y parte baja, sector del valle del Cañete). Dado que los sectores agrícola y ganadero constituyen las actividades de sustento económico para las provincias de Cañete y Yauyos, las aguas del río Cañete y sus afluentes han sido clasificados como aguas para riego de vegetales de consumo crudo y bebidas de animales según mandato de la Resolución Jefatural N° 202-2010-ANA [15]. Las estaciones meteorológicas de la cuenca del río Cañete, con excepción de la estación de Cañete (ubicado en la zona baja), muestran que el período de lluvias es durante los meses de diciembre a marzo y la época de sequía es durante los meses de junio a noviembre [17].

La subcuenca de Caca tiene un área de 615.34 km², el río de mayor importancia es el río Caca que se origina en la laguna de Huarmicocha, cuyas aguas están represadas para irrigar las pampas de Chíncha y, por filtración de la laguna, baja por el distrito de Líncha, Tana. En el anexo Villa Franca se unen los ríos Líncha y Paluche tomando el nombre de río Caca, finalmente este río se une con el río Cañete aumentando su caudal. En el anexo de Villa Franca, el río Caca cumple un papel muy importante, por brindar sus aguas a una central hidroeléctrica, dicha central mantiene con electricidad a casi toda la zona sur de la provincia de Yauyos. El distrito de Caca tiene lagunas en las cordilleras, entre las más importantes están la laguna Huarmicocha, Ñawincocha, Yanacocha y Choclococha por su extensión y capacidad de almacenamiento. Además de los ríos y lagunas, Caca tiene innumerables manantiales, que se hallan en la capital del distrito, que sirven como fuente directa y único abastecimiento de agua para beber, también para regadío de algunas parcelas cercanas a ellos [17,22].

2.1.3 Actividad minera en el distrito de Caca

El Sistema de Información Geológico y Catastral Minero (GEOCATMIN) del Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (INGEMMET), del sector Energía y Minas muestra que el distrito de Caca cuenta con 14 minas exploratorias y 3 ocurrencias de minas las cuales extraen minerales como plata, plomo, cobre y cinc (ver Tabla 2) [28], así mismo los pobladores del distrito de Caca los cuales no realizan dicha actividad, nos comunicaron que se realiza minería ilegal cerca a las lagunas del distrito, lo cual les genera una preocupación debido a que dichas lagunas forman parte de la subcuenca del río Caca, lo cual podría ocasionar contaminación de su recurso hídrico.

Tabla 2. Ubicación de las ocurrencias mineras cercanas al distrito de Caca [28]

Ocurrencia de minas	Minerales extraíbles	Zona	Coordenadas UTM	
			Norte	Este
Caspim	Cu	18	8584397	386786
Confiancita	Cu, Zn, Pb, Ag	18	8604108	406427
Millococha	Cu, Zn, Pb, Ag	18	8600947	439658

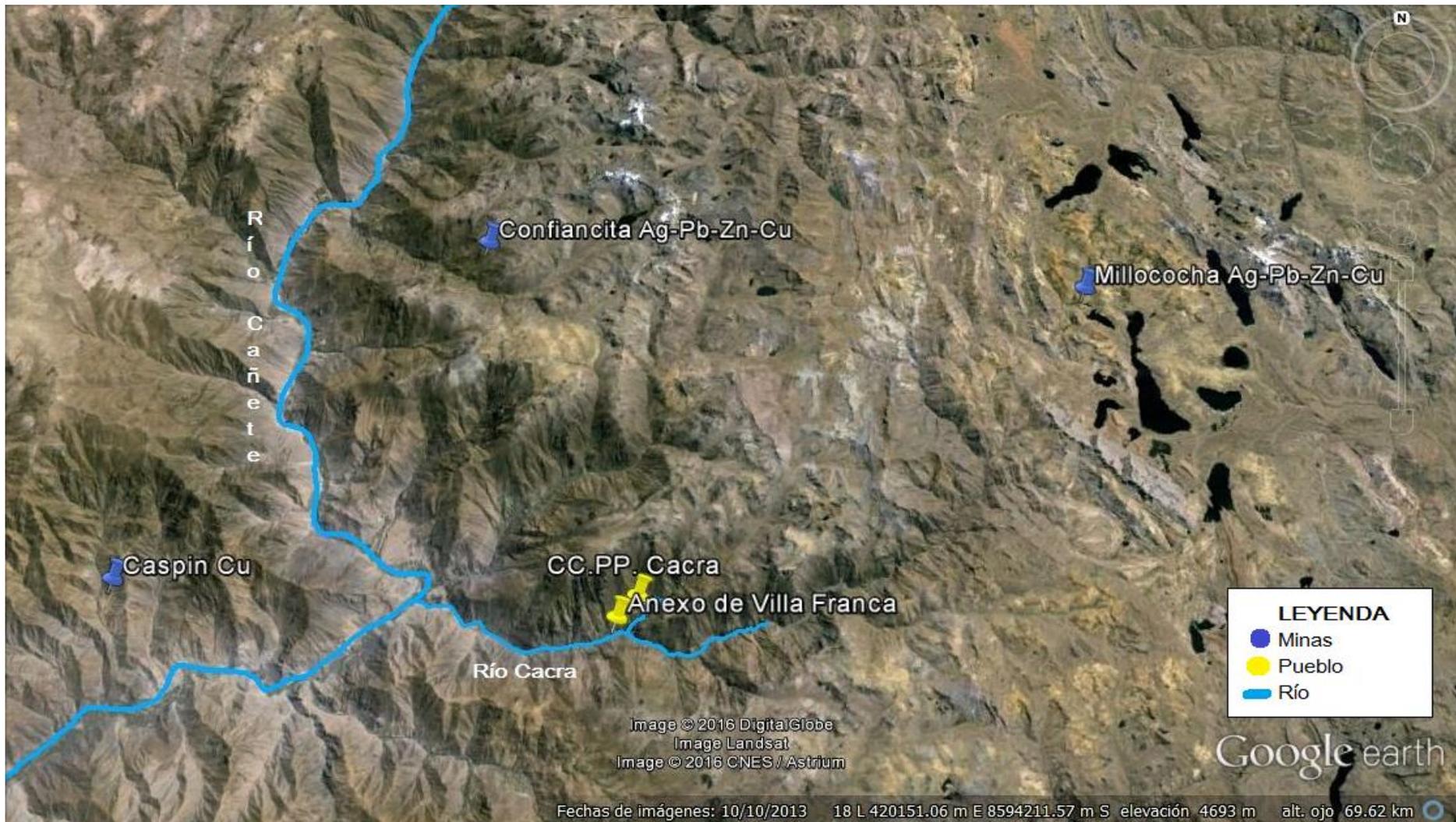


Figura 7. Ocurrencias mineras cercanas al distrito de Caca [28].

2.2 Calidad del agua

El agua es un componente fundamental de la vida y es esencial para una amplia gama de actividades económicas. También es un recurso limitado; a pesar de que alrededor del 70% de la superficie terrestre está cubierta por agua, solo el 2.5% de esta agua es fresca y únicamente el 0,3% del agua está disponible para el uso humano [4]. Incluso en zonas con alta precipitación y en las principales cuencas de los ríos, el uso excesivo y la mala gestión del agua han creado graves limitaciones en la disponibilidad [29]. La presencia de una fuente segura y confiable de agua es un requisito esencial para el establecimiento de una comunidad permanente. No es de extrañar que las fuentes de agua sean a menudo celosamente custodiadas y que a lo largo de los siglos muchos conflictos hayan tenido lugar sobre los derechos de agua [30].

La calidad del agua es comúnmente definida por sus características físicas, químicas, biológicas y estéticas (aparición y olor) [1,2]. La calidad del agua en un cuerpo hídrico influye en la manera en que las comunidades utilizan el agua para actividades tales como beber, nadar o fines comerciales. Más específicamente, el agua puede ser utilizada por la comunidad para: el suministro de agua potable, la recreación (natación, canotaje), el riego de cultivos y para abastecer al ganado, los procesos industriales, la navegación, la producción de peces comestibles, mariscos y crustáceos, la protección de los ecosistemas acuáticos, los hábitats silvestres, el estudio científico y la educación, etc. [1,10,31]. Por tal motivo, la determinación de la calidad de un cuerpo de agua está relacionada generalmente con el propósito del uso que se le dará [2,31].

La contaminación de un ambiente acuático afecta la calidad del agua y esto significa la introducción directa o indirecta de sustancias lo cual resulta en problemas como: daños a los organismos vivos, efectos sobre la salud de los humanos, impedimento de actividades acuáticas e interferencia sobre actividades económicas como el riego, el abastecimiento de agua para la industria [11]. La calidad del agua de muchos ríos de alrededor del mundo se ha degradado debido a actividades antropogénicas dado que el agua, tomada para algún propósito y luego retornada, estará contaminada de un modo u otro. Por ejemplo, el agua de retorno agrícola contiene pesticidas, fertilizantes y sales; el agua proveniente de los desechos municipales contiene restos de fármacos, detergentes y desechos humanos; las centrales eléctricas descargan agua que está a temperaturas elevadas; y la industria también contribuye con un amplio rango de contaminantes químicos. Sin embargo, la contaminación del agua también puede deberse a causas naturales, como la meteorización y erosión del suelo, y causas humanas por vías no acuáticas, tal como el caso de los óxidos de azufre que se deposita en el agua desde el aire tras ser emitido por procesos de combustión. [7–10,32,33].

Para evaluar la calidad del agua los estados comparan sus resultados obtenidos con estándares establecidos por las autoridades competentes en cada estado. Dichos estándares son criterios para proteger los usos designados de los cuerpos de agua y tienen una política de antidegradación con el propósito de que las aguas que cumplan con los estándares no sean degradadas de su condición actual. A nivel nacional, los estándares de calidad del agua están establecidos por el MINAM, mientras que a nivel internacional estos estándares son establecidos por organismos tales como la FAO, EPA, USDANRCS, etc. En la Tabla 3 se presentan los criterios de calidad del agua para riego según diferentes organismos.

Tabla 3: Criterios de calidad del agua

Parámetros	Unidad	Valor ECA de aguas Categoría – III ^a	Valores del EPA de contenido máximo permisible ^b	Valores dados para agua de riego (USDANRCS) ^c	Recomendaciones de concentraciones máximas para agua de riego (FAO) ^d
Bicarbonatos	mg/L	370	-	-	-
Calcio	mg/L	200	-	-	-
Carbonatos	mg/L	5	-	-	-
Cloruros	mg/L	100-700	250	-	-
Conductividad eléctrica	μS/cm	<2000	-	2500	-
Demanda química de oxígeno	mg/L	≤15	-	-	-
Fosfatos	mg/L	1	-	-	-
Nitratos	mg/L	10	10	-	-
Oxígeno disuelto	mg/L	>5	-	-	-
pH	Unidades de pH	6,5 - 8,4	6,5 - 8,5	4,5 - 9,0	-
Sodio	mg/L	200	-	-	-
Sulfatos	mg/L	300	250	-	-
Aluminio	mg/L	5	0,05 – 0,2	1	5
Cadmio	mg/L	0,005	0,005	0,005	0,01
Cobre	mg/L	0,2	1,3	0,2	0,2
Hierro	mg/L	1	0,3	-	5
Magnesio	mg/L	150	-	-	-
Plomo	mg/L	0,05	0,015	5	5
Zinc	mg/L	2	5	2	2

a. Ley General del Ambiente, Ley N°28611, Decreto Supremo N°002-2008-MINAM [34].

b. Environmental Protection Agency (EPA) [35].

c. United States Department of Agriculture Natural Resources Conservation Service (USDANRCS) [36].

d. Food and Agriculture Organization (FAO) [37].

La evaluación de la calidad del agua puede realizarse midiendo variables físicas (turbidez, sólidos totales, etc.), químicas (pH, cloruros, nitratos, etc.) o biológicas

(coliformes totales, termotolerantes, etc.). Dichas mediciones se realizan ya sea en el campo o en el laboratorio, y producen varios tipos de datos que luego es necesario interpretar [11]. Adicionalmente, una parte importante de la evaluación de la calidad del agua son los planes de muestreo que a menudo están diseñados en base a la conveniencia, la experiencia, la intuición experta y otros juicios subjetivos. La aplicabilidad y la calidad de los resultados obtenidos en la evaluación pueden verse afectados por la distribución espacial de los sitios de muestreo, la frecuencia de muestreo, y el número de sitios de muestreo. Por lo tanto, una evaluación inexacta de la calidad del agua puede causar la pérdida de valor para su uso y un costo de control de la contaminación innecesario (cuando se sobreestiman contaminantes), o alternativamente, un mayor riesgo para la salud humana y el medio ambiente acuático (cuando se subestiman los contaminantes) [10]. A continuación se describen algunos de los parámetros de calidad del agua.

2.2.1 Oxígeno disuelto y temperatura

El oxígeno disuelto (OD) es una sustancia química importante en el agua ya que los peces y la mayoría de otros organismos acuáticos lo utilizan para la respiración. Generalmente, la carencia de OD en el agua genera un aumento en su sabor y olor [38,39]. Las fuentes de oxígeno del agua son la disolución del oxígeno atmosférico, la cual contiene 20,95% de oxígeno por volumen de aire seco, el porcentaje de saturación de O₂ del agua a una dada temperatura depende de la turbulencia, de la superficie de contacto entre aire y agua, y finalmente, de su contenido salino [40,41]. El oxígeno se produce también por la acción fotosintética de las algas, pero este proceso no es realmente un medio eficaz para oxigenar el agua porque parte del oxígeno formado por la fotosíntesis durante las horas de luz diurna se pierde durante la noche, cuando las algas consumen oxígeno debido a sus procesos metabólicos, similares a los de los organismos aerobios. Cuando las algas mueren, la degradación de su biomasa por los organismos desintegradores también consumen oxígeno.[41]

Las principales causas de desoxigenación del agua son las actividades de oxidación biológica y respiración de los seres vivos. El primer aspecto es el más importante y está relacionado con la presencia en el agua de los llamados “residuos con requerimiento de oxígeno”, que por un proceso de oxidación biológica van a consumirlo, degradándose ellos a distintas sustancias. Los compuestos oxidables pueden ser sustancias inorgánicas tales como nitritos, cloruros, sulfuros, hierro (II), pero la mayor parte son compuestos orgánicos biodegradables [42]. La cantidad de OD en un cuerpo de agua se ve afectada por la temperatura, la cual influye en la velocidad de las reacciones

químicas y biológicas que, generalmente, aumentan con un incremento de la temperatura [41,42].

La temperatura es una variable física que influye notablemente en la calidad de un cuerpo de agua, se establece por la absorción de radiación en las capas superiores del líquido estando ligada a la energía cinética media de sus moléculas. La temperatura en las aguas superficiales fluctúa de acuerdo con el clima regional y las estaciones del año; dichas variaciones afectan la solubilidad de sales y gases en agua, en general, a todas sus propiedades tanto químicas como a su comportamiento microbiológico [11].

2.2.2 pH

El pH del agua indica el comportamiento ácido o básico de la misma, tiene influencia sobre determinados procesos químicos y biológicos, es de vital importancia para el desarrollo de la vida acuática, ya sea generando daño en los peces o proliferando el crecimiento de algas. El pH también influye en la naturaleza de las especies iónicas que se encuentran en su seno, ejerce influencia sobre la toxicidad de ciertos compuestos como el amoníaco, metales pesados, hidrógeno sulfurado, etc. [11,42,43]. El valor de pH del agua se debe sobre todo al equilibrio carbónico y a la actividad vital de los microorganismos acuáticos. Respecto a lo primero, esto se refiere a la disolución de CO₂ atmosférico en el agua y la disolución de carbonatos de las rocas; tales procesos alteran drásticamente el pH de cualquier agua. Así mismo, la actividad fotosintética reduce el contenido de CO₂ mientras que la respiración de los organismos heterótrofos produce dióxido de carbono causando un efecto contrario con respecto al pH del medio acuático [40,44]. Por otro lado, el aporte de ácidos que naturalmente pueden acceder a un medio hídrico lo podría acidificar; por ejemplo, el H₂S formado en aguas poco oxigenadas y con fuerte ambiente reductor, o los ácidos húmicos (ácidos débiles) provenientes de la mineralización de la materia orgánica; tampoco debe olvidarse el fenómeno de la lluvia ácida. Efectos de alcalinización natural del agua, de forma opuesta, pueden detectarse vía disolución de rocas y minerales de metales alcalinos y alcalinotérreos del terreno drenado por el agua [40]. La mayoría de los ríos, lagos y otros cuerpos de agua naturales tienen un pH que varía en un rango de aproximadamente 6,0 a 8,5 [38].

2.2.3 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica (CE) es una medida de la capacidad del agua para pasar una corriente eléctrica. La CE en un cuerpo de agua se ve afectada por la presencia de sólidos inorgánicos disueltos, tales como aniones cloruro, nitrato, sulfato y fosfato o cationes de sodio, magnesio, calcio, hierro, y aluminio, mientras que los compuestos

orgánicos tienen una baja CE. La conductividad también se ve afectada por la temperatura, cuanto mayor es la temperatura del agua mayor es la CE; por esta razón, la conductividad se reporta como conductividad a 25°C [45].

2.2.4 Sólidos

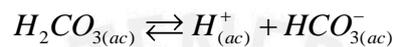
Los sólidos encontrados en el agua se componen de materiales inorgánicos y orgánicos, tales como partículas de suelo y pequeños trozos de vegetación, respectivamente. Los sólidos son una preocupación debido a que causan turbidez que es perjudicial para los peces al reducirles la visibilidad y ser abrasivos a sus branquias. Adicionalmente, el exceso de sólidos en el agua hace que sea difícil y costoso de tratar el agua potable y la desinfección de aguas residuales [38].

El primer tipo importante de sólidos para determinar la calidad del agua son los sólidos totales (ST), y se definen como todo el material que queda como residuo después de evaporación y secado del agua a 105°C. Los ST se dividen en sólidos suspendidos y sólidos disueltos. Los sólidos totales disueltos (STD) pasan a través de un filtro con poros de alrededor de 2 µm de tamaño, mientras que los sólidos totales suspendidos (STS) no lo logran [11,46,47]. Los STD son moléculas e iones que se encuentran disueltos en el agua; la concentración de STD en el agua se debe a la presencia de minerales, gases, productos de la descomposición de materia orgánica, metales y compuestos químicos orgánicos que dan color, olor, sabor y eventualmente toxicidad al agua que los contiene [48].

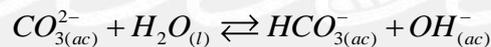
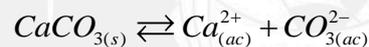
Los STS pueden ser aportados tanto por procesos de arrastre como de remoción de tierras y también por vertimientos urbanos e industriales. Dichas partículas en suspensión son sólidos inorgánicos y materia orgánica en proporciones muy variables. Los sólidos inorgánicos constituyen la mayor parte de la materia suspendida transportada por los ríos, procedentes de la erosión física y meteorización de las rocas continentales [40,42]. La presencia de STS da lugar a la turbidez en agua, estas partículas provienen de la erosión de suelos y rocas, suelen estar revestidas de restos orgánicos, y conforman la fracción más importante de las materias en suspensión de la mayoría de las aguas naturales. Además, las algas en época de su floración también pueden provocar incrementos importantes de STS en medios hídricos naturales [40]. La materia en suspensión puede producir color aparente en el agua, disminuir el paso de la energía solar, por lo que es responsable de una menor actividad fotosintética, ocasionar depósitos sobre plantas acuáticas y las branquias de los peces, y sedimentos con lo que favorece la aparición de condiciones anaeróbicas [42].

2.2.5 Carbonatos y bicarbonatos

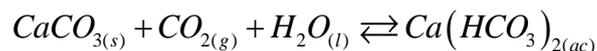
La química de los procesos ácido-base de muchos sistemas acuosos naturales, incluyendo tanto ríos como lagos, está dominada por la interacción del ion carbonato (CO_3^{2-}), con el bicarbonato (HCO_3^-) y el ácido carbónico (H_2CO_3). Este ácido se forma por la disolución del dióxido de carbono atmosférico en el agua, respiración de los organismos y microorganismos acuáticos no fotosintéticos y de la descomposición de la materia orgánica en el agua. Dicho ácido en el agua está en equilibrio con el HCO_3^- , y con el ion hidrógeno [41,44,49].



El origen predominante del ion carbonato son las rocas calizas, las cuales están constituidas predominantemente de carbonato de calcio (CaCO_3) que es casi insoluble en el agua. Las aguas naturales que están expuestas a la caliza se dominan aguas calcáreas. El ion carbonato actúa como una base, produciendo iones bicarbonato e hidróxido en el agua.

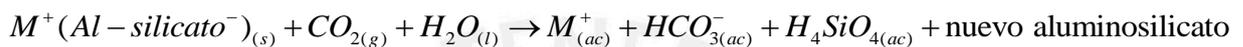


Cuando el agua con CO_2 disuelto libre se pone en contacto con CaCO_3 se inicia la reacción de disolución y formación subsiguiente de bicarbonato hasta que el equilibrio químico se completa. Dicho equilibrio depende de las concentraciones de las especies presentes, y la concentración está determinada por el pH del medio, como puede apreciarse en la Figura 8 [42,50].



Generalmente, los valores de pH de aguas calcáreas se encuentran en el rango de 7,0 a 9,0; debido a la cantidad más pequeña de carbonato en las aguas no calcáreas sus valores de pH son usualmente próximos a 7,0. Es evidente que si tales aguas naturales están expuestas a lluvia ácida su pH puede disminuir substancialmente, ya que hay poca conversión de HCO_3^- a CO_3^{2-} que neutralice el ácido. Los lagos y ríos en los que precipita la lluvia ácida tendrán niveles elevados de ion sulfato, y quizás de ion nitrato, ya que los ácidos principales en la precipitación son el H_2SO_4 y el HNO_3 [44].

Los iones más abundantes que se encuentran en muestras de agua dulce calcárea no contaminada son habitualmente calcio y bicarbonato, según lo esperado. Comúnmente, este tipo de agua también contiene ion magnesio (Mg^{2+}) principalmente procedente de la disolución de $MgCO_3$, más algo de ion sulfato (SO_4^{2-}), pequeñas cantidades de iones cloruro (Cl^-) y iones sodio (Na^+). El agua de ríos que no está en contacto con sales de carbonato contiene poco iones disueltos de los que están presentes en aguas calcáreas. La concentración de iones sodio y potasio es tan alta como la de iones calcio, magnesio y bicarbonato, a causa de la meteorización de los aluminosilicatos en suelos sumergidos y rocas en presencia de dióxido de carbono atmosférico [44]. La reacción de meteorización, en términos generales se escribe como:



En esta reacción, M es un metal como el potasio, sodio y otros aluminosilicatos que se encuentran en las rocas.

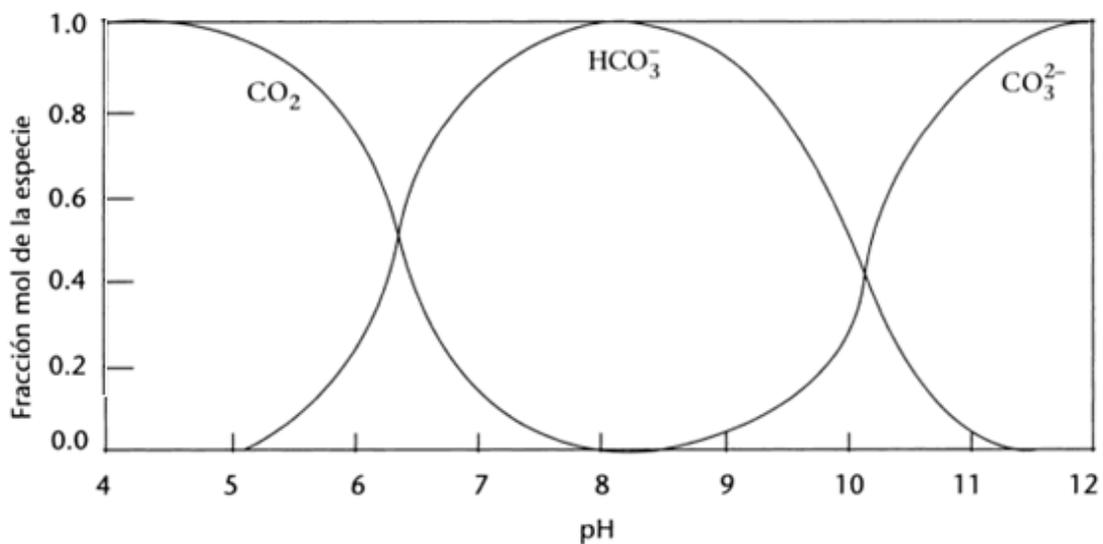


Figura 8. Equilibrio de especies para el sistema CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} en función del pH [41]

2.2.6 Cloruros

Otro parámetro indicativo de la calidad del agua es la concentración del ion cloruro. En aguas naturales se encuentran bajo la forma de $NaCl$, KCl y $CaCl_2$. La presencia de cloruro en aguas superficiales puede deberse a la disolución de depósitos minerales como la halita ($NaCl$) y suelo que esté en contacto con el agua en zonas costeras debido a la infiltración de aguas marinas. Algunas otras fuentes de cloruros son las aguas de riego agrícola así como las descargas de aguas residuales domésticas o industriales. La concentración de cloruros en aguas superficiales no contaminadas se sitúa alrededor

de 20-40 mg/L e incluso menores. En ríos es típico el incremento de cloruros a lo largo del recorrido del cauce fluvial desde su nacimiento hasta su desembocadura [40,51].

2.2.7 Materia orgánica

Las fuentes de materia orgánica pueden ser de origen natural entre las cuales se puede destacar las especies provenientes de seres vivos, tales como aminoácidos, ácidos grasos, alcoholes, pigmentos naturales, etc., y además las sustancias húmicas y fúlvicas que constituyen la materia orgánica de los suelos junto a otras macromoléculas orgánicas, como proteínas y polisacáridos. La contaminación antropogénica por materia orgánica tiene, en general, tres orígenes, los domésticos, agrícola e industrial. En las aguas residuales domésticas y agrícolas abundan los ácidos grasos, proteínas, carbohidratos, detergentes, etc. En las aguas residuales industriales suelen tener también algunos compuestos sintéticos como carburantes, plásticos, fármacos, fibras, disolventes, pinturas, pesticidas, etc. [42]. La importancia de este parámetro es que genera problemas estéticos ya sea sabor, color y olor desagradable, dado que la materia orgánica es el alimento de los microorganismos, puede causar toxicidad y mortalidad de peces y otras formas de vida; también afecta negativamente los procesos de desinfección y hace al agua inadecuada para algunos usos industriales [11,42].

Para medir la cantidad de materia orgánica en las muestras de agua se han desarrollado pruebas especiales. Las dos pruebas que se utilizan con mayor frecuencia son las que miden la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO). La prueba de DBO es un procedimiento de laboratorio utilizado para medir el proceso natural conocido como la biodegradación donde pequeños organismos que existen naturalmente en el ambiente (particularmente bacterias) descomponen sustancias orgánicas mediante el uso de ellos como una fuente de alimento. En la prueba de DQO los responsables de la descomposición o de la oxidación de la materia orgánica son los productos químicos añadidos a la muestra, en lugar de bacterias [38].

2.2.8 Nutrientes

Las concentraciones de nutrientes, junto con las condiciones de luz adecuadas estimulan la producción de fitoplancton que constituye la base de la cadena alimenticia de la fauna y flora acuática. Los nutrientes son esenciales para todos los organismos vivos ya que son componentes vitales de ácidos nucleicos y proteínas las cuales son los bloques de construcción para el crecimiento vegetal y animal [5,38]. Los principales nutrientes para el desarrollo de los organismos acuáticos son el fósforo y el nitrógeno. No todas las formas de fósforo y nitrógeno son asimilables por el fitoplancton; a las formas utilizables se les conoce como nitrógeno y fósforo disponibles. Con respecto al

nitrógeno, sus formas disponibles para el crecimiento del fitoplancton son el nitrato y el nitrógeno amoniacal. En el caso del fósforo, la forma disponible son los ortofosfatos [11].

Los ortofosfatos, como PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- y H_3PO_4 , se hallan disponibles para el metabolismo biológico sin que sea precisa una ruptura posterior de estos. Los ortofosfatos son la forma más importante de fósforo en el agua debido a que se encuentran disueltos en el agua y, de esta manera, son aprovechados por las plantas siendo habitualmente un nutriente limitante para su crecimiento [11,40]. Un incremento desmesurado de fosfatos en agua puede ocasionar problemas de agotamiento de oxígeno del agua y exceso de materia orgánica producida, las cuales dan lugar a la eutrofización [40].

Los nitratos se forman de la descomposición de las sustancias orgánicas nitrogenadas, principalmente proteínas, úrea, amoníaco, etc., dado que el nitrógeno orgánico se hidroliza y forma nitrógeno amoniacal que, en presencia de oxígeno, es convertido a nitritos y luego estos a nitratos (ver Figura 9) [11]. En general, las aguas naturales de superficie no suelen contener más de unos 10 mg/L de nitratos e incluso con frecuencia no pasan de 1,0 mg/L [40]. Generalmente, el exceso del ion nitrato en ríos no causa el crecimiento explosivo de vegetación que contamina el agua una vez que estas mueren, dado que el fosfato es el nutriente limitante. Es decir, un aumento en la concentración de nitratos sin aumentar los niveles de fosfatos no conduce a un incremento de plantas [44].

Las fuentes de fosfatos y nitratos en los ríos son variadas y entre ellas se puede mencionar la fijación biológica, la desorción química a partir de sedimentos, precipitación directa, la descomposición bacteriana de materia orgánica, escorrentía agrícola, efluentes industriales, deposición atmosférica, aguas residuales domésticas, la erosión del suelo y lixiviados de tierras de labor en donde se utilizan abonos que los contienen profusamente como componentes en sus formulaciones, etc. [5,38,40,52].

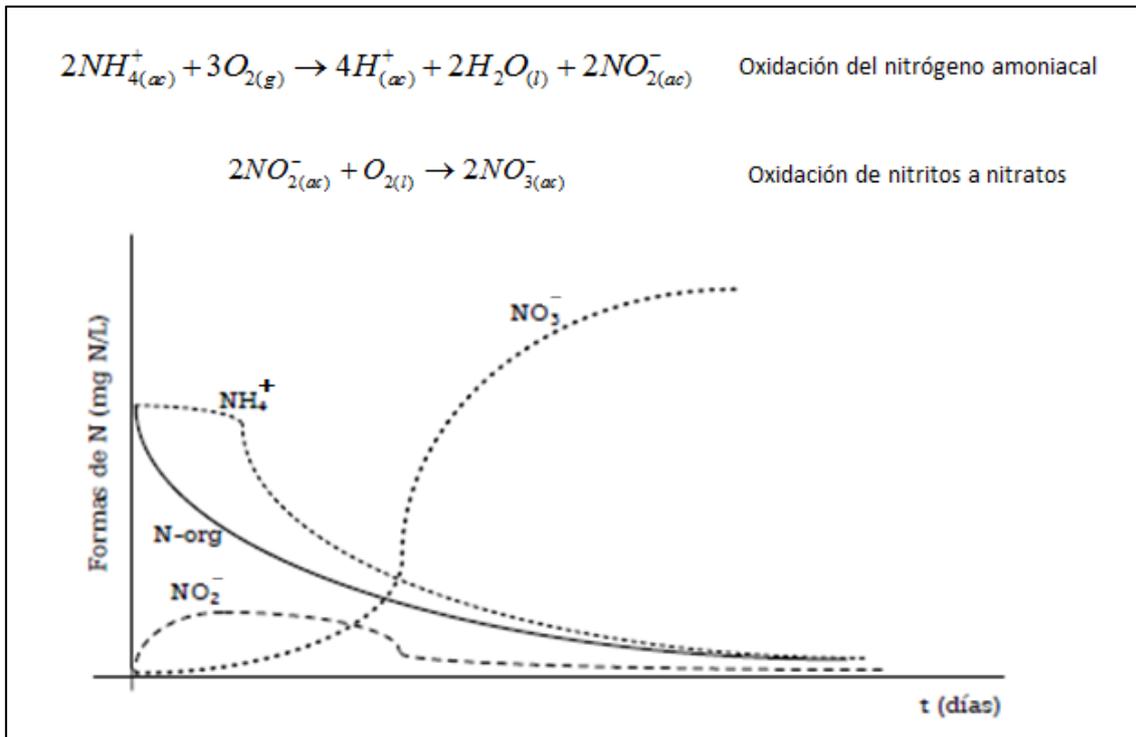
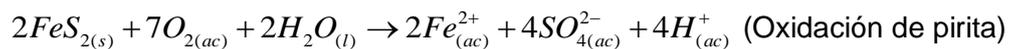
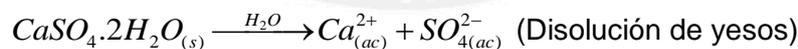


Figura 9. Transformación de los compuestos nitrogenados [11]

2.2.9 Sulfatos

Los sulfatos son sales solubles en agua a excepción de los de Ca, Pb, Ba y Sr, y se hallan profundamente repartidos en el agua. Este ion se puede encontrar en cualquier cuerpo de agua y puede proceder fundamentalmente de los procesos de disolución de yesos ($CaSO_4$), la oxidación de sulfuros (piritas), la oxidación de minerales de sulfito, descomposición de seres vivos, las operaciones de minería y fundición, la emisión en fábricas de pastas, papel y textiles, operaciones industriales donde se emplean ácido sulfúrico y sulfatos, fertilizantes con alto contenido de sulfatos, etc. [40,53].



Una alta concentración de sulfato en agua potable tiene un efecto laxativo cuando se combina con calcio y magnesio. Los animales también son sensibles a altos niveles de sulfato, en animales jóvenes altos niveles pueden estar asociados con diarreas crónica y grave y, en algunos casos, la muerte. Cantidades mayores a 250 mg/L de sulfato en agua otorgan un sabor amargo o medicinal en esta lo que puede hacerla no muy agradable para su consumo [53,54].

2.2.10 Metales

Excesivas concentraciones de metales en los cuerpos de agua son una de las principales preocupaciones en el tema ambiental. Esto es principalmente debido a su uso generalizado, los posibles efectos tóxicos en la biota acuática y su largo tiempo de permanencia en el medio ambiente, ya que no pueden ser degradados como subproductos inocuos. Ciertos metales son esenciales para los organismos en pequeñas cantidades, como el cobre, cinc, cobalto y molibdeno, pero la exposición a altas concentraciones puede tener efectos tóxicos a la salud. Otros metales como el plomo, mercurio, cadmio, níquel y arsénico que no tienen ninguna función metabólica también pueden tener efectos tóxicos en los organismos cuando están bajo exposición a altas concentraciones [5].

Los metales que se presentan en mayor concentración en las aguas de río provienen de la disolución y meteorización de los materiales de la corteza terrestre, contándose entre los más abundantes los cationes Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Fe^{2+} , etc. [42]. Los metales se pueden encontrar disueltos en los cuerpos de agua, en los fondos de los cuerpos de agua así como también en los sólidos que se encuentran en suspensión en el agua. Por otro lado, se debe resaltar que la mayor parte de las entradas de metal a los ríos surgen de numerosas fuentes antropogénicas, debido al uso de estos en una amplia variedad de productos. Entre las principales fuentes se puede mencionar a los efluentes de aguas residuales domésticas (una posible fuente de cinc, plomo y cobre), descargas industriales (una fuente potencial de níquel, cobre, cinc y cromo), la agricultura (una posible fuente de cinc, plomo, cromo y cobre), por escorrentías en las carreteras (una fuente potencial de arsénico, cinc, cadmio, plomo y níquel), etc. [5,38].

Se debe tener en cuenta también que la mayoría de los metales disueltos en un cuerpo de agua se asocia fácilmente con los sedimentos suspendidos. Esto es porque los sedimentos tienen una gran capacidad para absorber los metales que están cargados positivamente, debido a su elevada área superficial por unidad de masa y una alta proporción de recubrimiento reactivo sobre la superficie de las partículas que le da a estas una carga global superficial negativa. Sin embargo, estos metales asociados con los sedimentos pueden liberarse y retornar al agua debido a la resuspensión incrementando de esta manera su riesgo potencial en los organismos acuáticos. Existen varios procesos mediante los cuales los metales interactúan con los sedimentos, entre los cuales se incluyen adsorción y desorción a través de intercambio iónico, precipitación y disolución de carbonato unido a metales, la formación y la descomposición de material orgánico complejo unido a metales, formación y disolución de hidróxidos, etc. [5].

Los metales disueltos pueden ser tóxicos para los organismos acuáticos si sus concentraciones son muy elevadas. Incluso a concentraciones bajas, la exposición a largo plazo a ciertos metales puede afectar la salud de los organismos acuáticos y los seres humanos. La Tabla 4 resume la información toxicológica de los metales en los organismos vivos [11,35,38,42,55].

Tabla 4. Efecto toxicológico de metales [35]

Elemento	Máximo nivel de contaminante (mg/L)	Efecto tóxico
Calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na) y potasio (K)	-	Reducen la capacidad osmótica de las plantas impidiendo la absorción de los nutrientes del suelo
Cadmio (Cd)	0,005	Causa afecciones renales, cardiovasculares, hipertensión. Reemplaza bioquímicamente al zinc.
Cobre (Cu)	0,300	Tóxico para las algas y plantas, puede generar problemas digestivos en los animales.
Hierro (Fe)	0,300	Genera problemas de sabor y turbidez. Daña las plantas a altas concentraciones.
Plomo (Pb)	0,015	Tóxico para los niños generando trastornos psicológicos y mujeres embarazadas. Puede causar anemia y daños en el sistema nervioso.
Cinc (Zn)	0,005	Tóxico para las plantas en altas concentraciones.

3 METODOLOGÍA

3.1 Metodología de muestreo

3.1.1 Frecuencia de muestreo

El programa consistió en una visita preliminar para identificar las estaciones de muestreo representativas y tomar muestras para probar las metodologías, y dos campañas de muestreo que se realizaron de acuerdo al régimen hidrológico de la subcuenca en período de lluvia (de diciembre a marzo) y de sequía (de julio a setiembre) en el río Caca [17]. La inspección preliminar se realizó el 16 de enero del 2015 (16-01-2015); la primera campaña se realizó el 25 de mayo del 2015 (25-05-2015) debido a alerta de huaycos en zonas cercanas a la carretera que impidieron monitorear los días de mayor precipitación; y la segunda se realizó el 20 de julio del 2015 (20-07-2015), época de menor precipitación.

3.1.2 Estaciones de muestreo

Se seleccionaron seis estaciones de muestreo georreferenciadas por GPS Magellan 315. La selección de dichas estaciones de monitoreo se realizó buscando garantizar la representatividad y la accesibilidad. En la Tabla 5 se presenta la ubicación de cada estación.

Tabla 5. Ubicación de estaciones de muestreo.

Estación de muestreo		Coordenadas UTM Zona 18		Altitud (m.s.n.m)
Código	Nombre	Este	Norte	
E1	Linha	415093	8582020	2250
E2	Paluche	414724	8582422	2123
E3	Villa Franca	414202	8582276	2070
E4	Afuera de Villa Franca	412091	8581667	1837
E5	Huanochicche	407483	8582202	1446
E6	Cañete	405985	8582753	1324

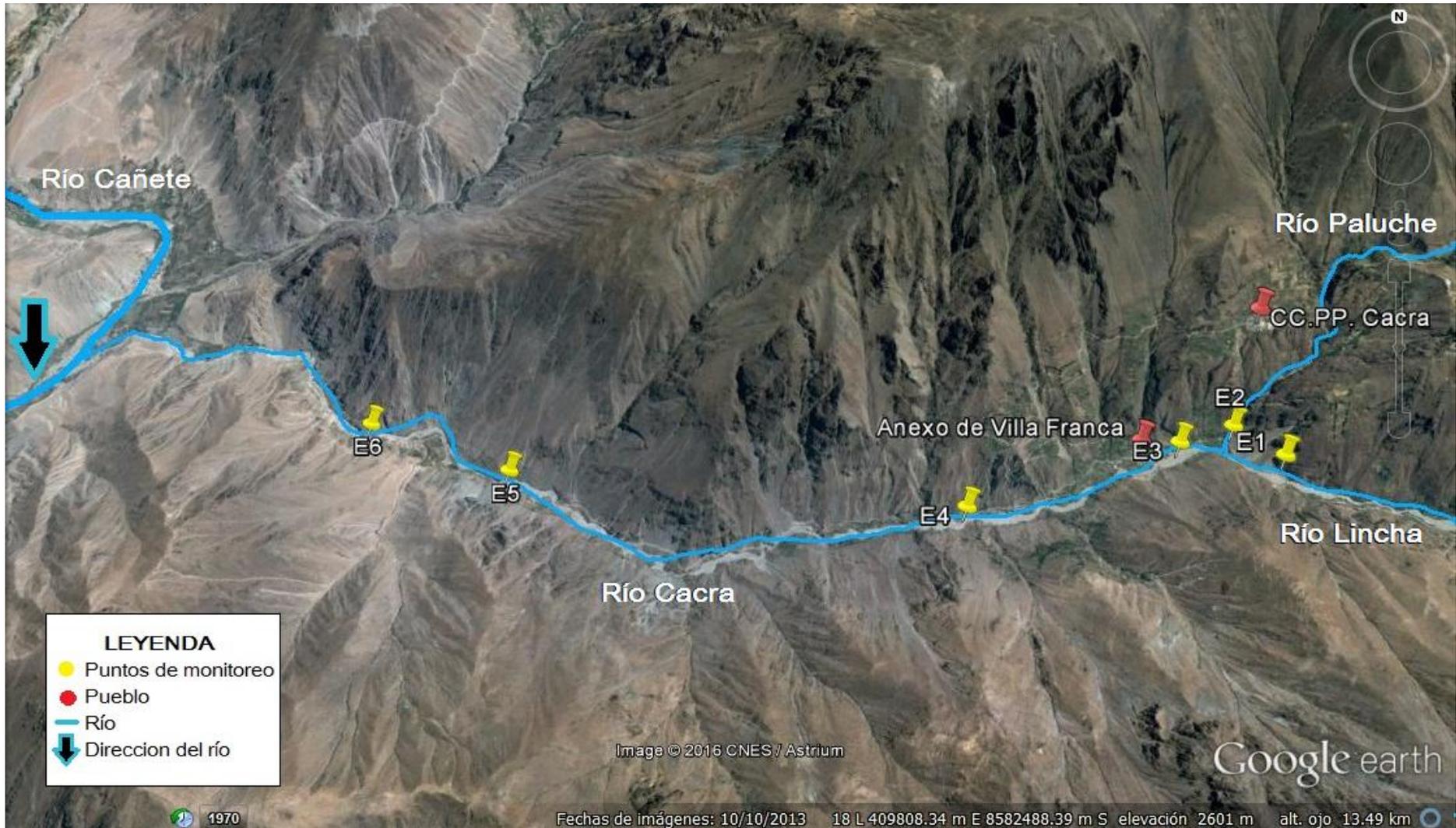


Figura 10. Distribución de los puntos de monitoreo. Fuente: Propia

3.1.2.1 Estación E1 Lincha

Esta estación de muestreo se ubica cerca al pueblo de Villa Franca, provincia de Caca a una distancia de 1,27 km del centro del pueblo y pertenece a la región Lima. La información que se obtuvo permitió tener conocimiento de las características que presenta el agua del río Lincha previo a unirse con el río Paluche para formar el río Caca. Dicho análisis referencial es relevante puesto que permitió realizar una comparación de la calidad del agua que aporta el río Lincha al río Caca.



Figura 11. Estación de muestreo E1. Fuente: Propia (25-05-2015)

3.1.2.2 Estación E2 Paluche

Esta estación de muestreo se ubica cerca al pueblo de Villa Franca a 0,83 km del centro del pueblo, la información que se obtuvo permitió tener conocimiento de las características que presenta el agua del río Paluche previo a unirse con el río Lincha para formar el río Caca. Dicho análisis referencial es relevante puesto que permitió realizar una comparación de la calidad del agua que aporta el río Paluche al río Caca. En este punto se observó algunos residuos sólidos como botellas y bolsas de plástico, restos de papel higiénico, etc.



Figura 12. Estación de muestreo E2. Fuente: Propia (25-05-2015)

3.1.2.3 Estación E3 Villa Franca

Este punto está ubicado a una distancia de 0,41 km del pueblo de Villa Franca y a 0,49 km de la unión de los ríos Paluche y Lincha. La información que se obtuvo de este punto de muestreo permitió conocer las características del río Caca después de su formación, dado por la unión del río Paluche y Lincha. El río Caca en toda su extensión es pedregoso y está rodeado de vegetación.



Figura 13. Estación de muestreo E3. Fuente: Propia (25-05-2015)

3.1.2.4 Estación E4 Afuera de Villa Franca

Esta estación de muestreo se ubica a las afueras del pueblo de Villa Franca a 1,83 km aguas abajo del centro del pueblo. La información que se obtuvo permitió tener conocimiento de las características que presenta el agua del río Cakra después de la influencia antropogénica, (desechos sólidos y desagüe de la población).

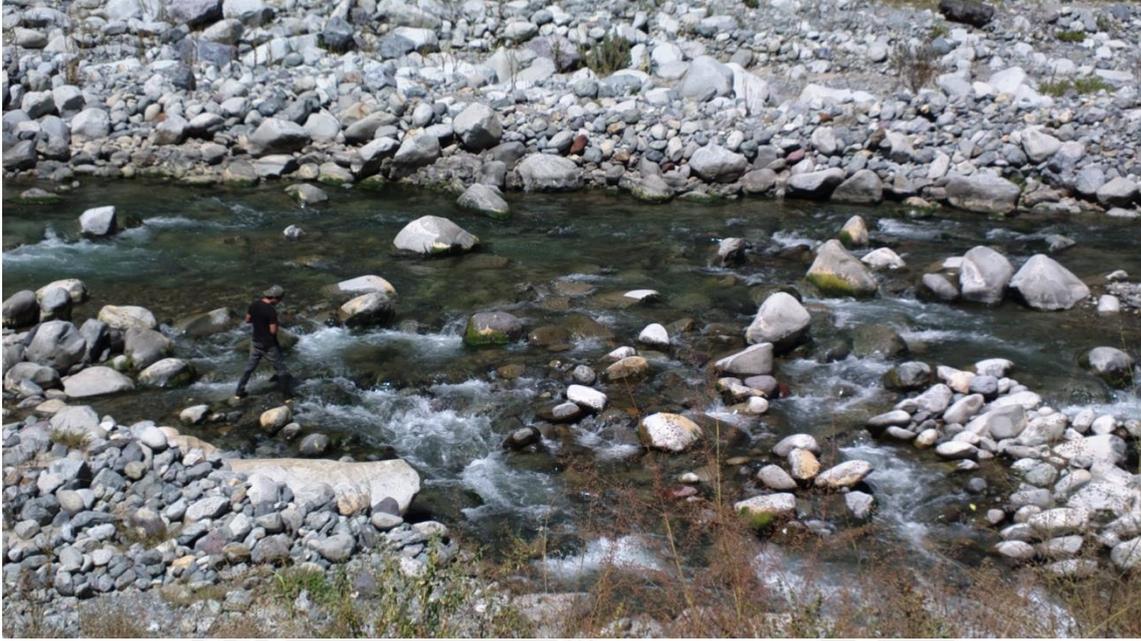


Figura 14. Estación de muestreo E4. Fuente: Propia (25-05-2015)

3.1.2.5 Estación E5 Huanochicche

La estación se ubica en el área central del río Cakra a una distancia de 6,35 km aguas abajo del centro del pueblo de Villa Franca. Se consideró tomar medidas en este punto ya que este posee una geología diferente a los anteriores puntos, la litología de los puntos E1, E2, E3, E4 y E6 poseen en su composición cuarzo (SiO_2), feldespato alcalino (KAlSi_3O_8 o $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y el punto E5 posee además de las mencionadas anteriormente anfíbol ($\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ o $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) y piroxenos (MgSiO_3 o FeSiO_3) [24,25,56,57].



Figura 15. Estación de muestreo E5. Fuente: Propia (25-05-2015)

3.1.2.6 Estación E6 Cañete

La estación está ubicada a 7,86 km aguas abajo del centro del pueblo de Villa Franca y a 3,68 km del río Cañete. Esta zona cuenta con vegetación y es de fácil acceso. La información que se obtuvo permitió tener conocimiento de la calidad de agua que sale del río Caca la cual desemboca al río Cañete.



Figura 16. Estación de muestreo E6. Fuente: Propia (25-05-2015)

3.1.3 Selección de parámetros

Para la elección de los parámetros de estudio se tuvo en cuenta la clasificación de las aguas del río Caca (categoría III - Aguas para riego de vegetales de consumo crudo y bebidas de animales, según la Resolución Jefatural N° 202-2010-ANA). En la visita preliminar realizada el 16 de enero del 2015 se observó una fuente de contaminación por vertimiento de aguas domésticas entre los puntos E3 y E4, residuos sólidos (cartón, botellas de plástico, excremento de animales, etc.) en los puntos E2 y E3, así como una posible contaminación por actividad minera debido a los proyectos que se realizan cerca de la laguna Huarmicocha que da origen al río Caca.

Las mediciones de laboratorio se realizaron en el Laboratorio de Química Ambiental y Laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección Química de la PUCP. Es así que los parámetros a determinar también dependían de los recursos disponibles en la universidad como reactivos, equipos y materiales. La determinación cuantitativa se realizó en base a metodologías internacionales estandarizadas.

3.1.3.1 Mediciones in situ

Los parámetros determinados en el campo fueron la temperatura, CE, pH, la velocidad superficial del flujo y el área transversal del río para determinar el caudal y el OD.

3.1.3.2 Mediciones en laboratorio

Los parámetros que se determinaron en el laboratorio fueron DQO, ST, sólidos sedimentables (SS), STS y STD, cloruros, bicarbonatos, carbonatos, nitratos, sulfatos, Ca, Na, Al, Cd, Cu, Fe, Mg, Pb, Zn.

3.1.4 Toma y preservación de muestras

La etapa de recolección de muestras es de trascendental importancia. Los resultados de los mejores procedimientos analíticos serían inútiles si no se recolecta y manipula adecuadamente las muestras. El muestreo se realizó desde la estación E1 hacia la estación E6 aguas abajo. Las muestras puntuales de agua se recogieron lo más cerca al centro del río y contra corriente a una profundidad aproximada de 20 cm, evitando alterar las condiciones reales. La toma de muestra se realizó con ayuda de un balde nuevo previamente enjuagado con agua del río y se distribuyó en botellas de polietileno de 1L de capacidad, las cuales también fueron enjuagadas antes de ser llenadas con las muestras correspondientes. Se preservó las muestras de acuerdo a los parámetros considerados para su posterior análisis en el laboratorio, las botellas fueron selladas, almacenadas en cajas térmicas con gel refrigerante buscando asegurar que la temperatura este a 4°C, cuidando que se mantuvieran en forma vertical. Cada frasco se

rotulado con el nombre de la estación de muestreo, su ubicación en coordenadas UTM, nombre del responsable del muestreo, la fecha y hora de la toma de muestra y preservación realizada [58].

El volumen total de muestra para los análisis fue de 4,5 L por estación [59] distribuidos de la siguiente manera:

- 1,0 L de muestra preservado con HNO_3 concentrado hasta pH 2,0 para la determinación de metales.
- 250 mL de muestra filtrada con papel Watman 42 para fosfatos; el recipiente de vidrio debe lavarse con una mezcla que contienen volúmenes idénticos de agua y ácido nítrico concentrado (1+1 HNO_3).
- 250 mL de muestra preservada con H_2SO_4 concentrado hasta pH 2,0 para la determinación de DQO.
- 3,0 L de muestra para la determinación de ST, STD, STS, SS, cloruros, sulfatos, nitratos, carbonatos y bicarbonatos sin preservantes químicos.

El control y aseguramiento de la calidad en el muestreo obligó a tomar duplicados de muestra, un blanco viajero, un blanco de campo.

Los requisitos para la toma de muestra de agua, preservación y tiempo recomendado para realizar los análisis se especifican en la Tabla 6 [59].

Tabla 6. Requisitos para toma de muestras de agua y preservación [59]

Parámetro	Recipiente	Volumen de muestra (mL)	Preservación y conservación	Tiempo máximo de almacenamiento
Carbonatos Bicarbonatos	P,V	200	Refrigerar	14 días
Cloruro	P,V	50	No requiere	28 días
DQO	P,V	100	Agregar $H_2SO_4(cc)$ hasta $pH < 2$, refrigerar	28 días
Fosfato	V(A)	100	Filtrar inmediatamente, refrigerar	48 horas
Metales	P	100	Agregar $HNO_3(cc)$ hasta $pH < 2$	6 meses
Nitrato	P,V	100	Analizar lo antes posible o refrigerar	48 horas
STS	P,V	500	refrigerar	2 a 7 días
SDT	P,V	500	refrigerar	3 a 7 días
ST	P,V	500	refrigerar	2 a 7 días
Sulfato	P,V	100	refrigerar	28 días

(P) = Plástico, (V) = Vidrio y (V(A)) = Vidrio lavado con $1+1HNO_3$

3.2 Mediciones de parámetros *in situ*

3.2.1 Temperatura y pH

Las medidas de la temperatura y pH se realizaron en campo en cada punto de muestreo con el uso del pHmetro HANNA HI98128 debidamente calibrado con soluciones buffer de pH 4, 7 y 10 (HANNA HI 7004, HI 7007 y HI 7010 respectivamente).

3.2.2 Conductividad eléctrica

Las mediciones se realizaron en campo en cada punto de muestreo con el uso del conductímetro HANNA HI98311 debidamente calibrado con solución estándar de KCl que presenta una conductividad de $1413 \mu S/cm$ (HANNA HI 7031).

3.2.3 Oxígeno disuelto

Con el uso del oxímetro Multi 350i debidamente calibrado se midió el OD en cada una de las muestras.

3.2.4 Medición del caudal

El caudal del río se estimó determinando la velocidad superficial del agua y midiendo el área transversal del curso de agua.

3.2.4.1 Velocidad superficial del agua

Para determinar la velocidad superficial del agua se hizo uso del método del flotador, en el cual se seleccionó un tramo homogéneo de longitud 3 a 5 m dejando al flotador recorrer el transecto y se midió el tiempo utilizado para recórrela. Se calculó la velocidad superficial del agua según:

$$V=d/t$$

donde d es la distancia recorrida (m) y t es el tiempo (s).

3.2.4.2 Área transversal

La medición del área transversal se logró midiendo el ancho del río y las profundidades a lo largo de la sección en distancias regulares. Luego se calculó el área de cada sección; finalmente el área transversal del cauce es la suma de todas las áreas de los segmentos [59].

3.3 Metodologías analíticas

Los parámetros fisicoquímicos se determinaron en el Laboratorio de Química Ambiental y Laboratorio de Análisis Instrumental de la Sección Química de la PUCP, utilizando métodos estandarizados del Standard Methods for the Examination of Wastewater [60] y la Environmental Protection Agency (EPA) [61]. Para la selección de los métodos se tuvo en cuenta los recursos disponibles en la Universidad. En el análisis de los métodos realizados se midieron blancos para determinar los límites de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) de estos. Se midió por cuadruplicado las muestras así mismo, se midieron los blancos de campo y de laboratorio tomados en el muestreo para el aseguramiento de la calidad.

Tabla 7. Métodos analíticos seleccionados.

Parámetro	Nombre del Método	Código del Método
Carbonatos Bicarbonatos	Método de titulación	APHA 2320 B
Cloruros	Método argentométrico	APHA 4500-CI B
DQO	Oxidabilidad al permanganato	Análisis de Aguas y Ensayos de Tratamiento.
Fosfatos	Método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosforico	APHA 4500-P C
Calcio	AAS	APHA 3500-Ca B
Sodio	AAS	APHA 3500-Na B
Cadmio	AAS	APHA 3500-Cd B
Cobre	AAS	APHA 3500-Cu B
Hierro	AAS	APHA 3500-Fe B
Magnesio	AAS	APHA 3500-Mg B
Plomo	AAS	APHA 3500-Pb B
Cinc	AAS	APHA 3500-Zn B
Aluminio	AAS	APHA 3500-Al B
Nitratos	Método espectrométrico ultravioleta selectivo	APHA 4500-NO ₃ ⁻ B
SS	Volumétrico	APHA 2540 F
STS	Gravimétrico 103-105°C	APHA 2540 D
SDT	Gravimétrico 180°C	APHA 2540 C
ST	Gravimétrico 103-105°C	APHA 2540 B
Sulfatos	Método turbidimétrico	EPA 375.4

Método tomado del "Análisis de Aguas y Ensayos de Tratamiento" [50].

American Public Health Association (APHA) [60].

Environmental Protection Agency (EPA) [61].

3.3.1 Reactivos utilizados

En la Tabla 8 se presenta la lista de reactivos utilizados en las metodologías analíticas.

Tabla 8. Lista de reactivos.

Nombre	Fórmula química	Marca	Grado de pureza (%)
Ácido clorhídrico	HCl	Merck	30
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Merck	98-99
Ácido nítrico	HNO ₃	Merck	65
Ácido oxálico	H ₂ C ₂ O ₄	J.T. Baker	99
Carbonato de calcio	CaCO ₃	Scharlau	99
Carbonato de sodio	Na ₂ CO ₃	Merck	99
Cloruro de bario	BaCl ₂	Merck	99
Cloruro de sodio	NaCl	J.T. Baker	99
Cloruro de potasio	KCl	J.T. Baker	99,99
Cromato de potasio	K ₂ CrO ₄	Scharlau	99
Etanol	C ₂ H ₆ O	J.T. Baker	99,9
Estándar de Cd 1000 mg/L	Cd(NO ₃) ₂	Merck	99,99
Estándar de Ca 1000 mg/L	Ca(NO ₃) ₂	Merck	99,99
Estándar de Cu 1000 mg/L	Cu(NO ₃) ₂	Merck	99,99
Estándar de Fe 1000 mg/L	Fe(NO ₃) ₃	Merck	99,99
Estándar de Mg 1000 mg/L	Mg(NO ₃) ₂	Merck	99,99
Estándar de Pb 1000 mg/L	Pb(NO ₃) ₂	Merck	99,99
Estándar de Na 1000 mg/L	NaNO ₃	Merck	99,99
Estándar de Zn 1000 mg/L	Zn(NO ₃) ₂	Merck	99,99
Fosfato de potasio	KH ₂ PO ₄	Merck	99
Glicerina	C ₃ H ₈ O ₃	J.T. Baker	99
Hidróxido de amonio	NH ₄ OH	Merck	30
Hidróxido de sodio	NaOH	Merck	99,9
Indicador de anaranjado de	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	J.T. Baker	99
Indicador de fenolftaleína	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	J.T. Baker	99
Metal aluminio	Al	Merck	99
Metavanadato de amonio	NH ₄ VO ₃	Merck	99
Molibdato de amonio	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	J.T. Baker	99
Nitrato de plata	AgNO ₃	Merck	99
Nitrato de potasio	KNO ₃	Merck	99
Oxido de lantano	La ₂ O	Aldrich	99,9
Oxalato de sodio	Na ₂ C ₂ O ₄	J.T. Baker	99
Permanganato de potasio	KMnO ₄	Merck	99
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Merck	30
Sulfato de aluminio y potasio	AlK(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	Merck	99,9
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	Merck	99,9
Tiosulfato de sodio	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	J.T. Baker	99,9

3.3.2 Equipos utilizados

En la Tabla 9 se presenta la lista de equipos utilizados para la realización de las metodologías analíticas.

Tabla 9. Lista de equipos.

Equipo	Marca	Modelo
Estufa	MMM Group	Ecocell 55 (temperatura máxima 250°C)
Mufla	Thermo Scientific	F 48010 (temperatura máxima 1000°C)
Balanza analítica digital	OHAUS®	Adventurer (capacidad máxima de 210g y sensibilidad de 0,1mg)
Plancha de agitación	Thermo Scientific	SP131635Q
Plancha de calentamiento	Thermolyne Corporation	HP-A224OM
Espectrofotómetro UV-Visible	Agilent	8453
Espectrómetro de absorción atómica de llama	Perkin Elmer	PinAAcle 900H
Multiparámetro portable	Thermo Electron Corporation	Orión 230A+
Lámparas de cátodo hueco de Ca, Na, Mg, Fe, Al, Zn, Cu, Pb y Cd	Perkin Elmer	-

3.3.3 Determinación de sólidos

3.3.3.1 Determinación de sólidos totales

La determinación de ST se realizó mediante un método gravimétrico; consistió en la evaporación de 200 mL de muestra bien mezclada en una cápsula de porcelana previamente pesada y secada en una estufa a una temperatura constante de 103 – 105 °C hasta que el peso de la cápsula sea constante (ver Figura 17). El aumento de peso en la cápsula representó los ST [60].



Figura 17. Determinación de sólidos totales. Cápsula luego de la evaporación de la muestra. Fuente: Propia

3.3.3.2 Determinación de sólidos totales disueltos

La determinación STD se realizó filtrando 200 mL de muestra bien mezclada por un filtro Millipore AP40 de 0,7 μm de tamaño de poro, el filtrado se evaporó a sequedad a 180 °C en una placa previamente pesada en una balanza analítica (ver Figura 18). La diferencia del peso en la placa representó los STD [60].

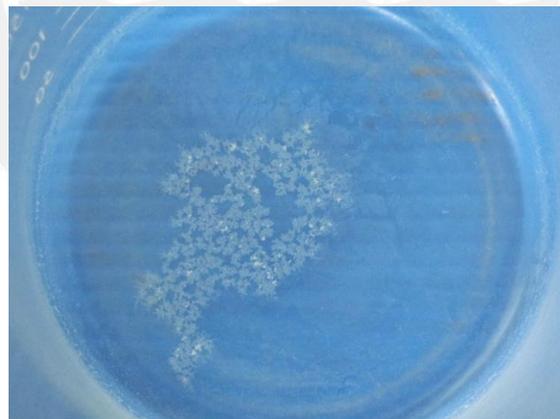


Figura 18. Determinación de sólidos totales disueltos. Sólidos restantes luego de la evaporación de la muestra. Fuente: Propia

3.3.3.3 Determinación de sólidos totales suspendidos

Los STS se determinaron filtrando al vacío 200 mL de muestra bien mezclada por un filtro Millipore AP40, previamente activado y pesado, el filtro y residuo retenido se secó a 103 – 105 °C hasta que el peso de este fue constante (ver Figura 19). El incremento de peso en el filtro representó los STS [60].



Figura 19. Determinación de sólidos totales suspendidos. Residuo retenido en el filtro Millipore AP40. Fuente: Propia

3.3.3.4 Determinación de sólidos sedimentables

Los SS se midieron con el uso del cono de Imhoff en el que se agregó 1L de muestra bien mezclada dejando sedimentar los sólidos en el transcurso de un período de 60 min (ver Figura 20). Se registró el volumen de SS expresado en mL/L, haciéndose una sola lectura [60].



Figura 20. Determinación de sólidos sedimentables. Muestra de agua sedimentando en un cono Imhoff. Fuente: Propia

3.3.4 Determinación de carbonatos y bicarbonatos

La determinación de carbonatos y bicarbonatos se realizó a través de las relaciones de alcalinidad de fenolftaleína y alcalinidad total. La alcalinidad depende principalmente del contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, por los que suele tomarse como indicador de la concentración de estos componentes.

La alcalinidad se determinó mediante titulación ácido–base con ácido sulfúrico 0,02 N utilizando fenolftaleína y anaranjado de metilo como indicadores colorimétricos. La fenolftaleína tiene un punto de equivalencia de 8,3 y el anaranjado de metilo un punto de equivalencia de 4,3 (ver Figura 21). De las relaciones entre estas dos valoraciones se obtuvo aproximadamente la cantidad de carbonatos y bicarbonatos presentes en una muestra de agua [40,60].

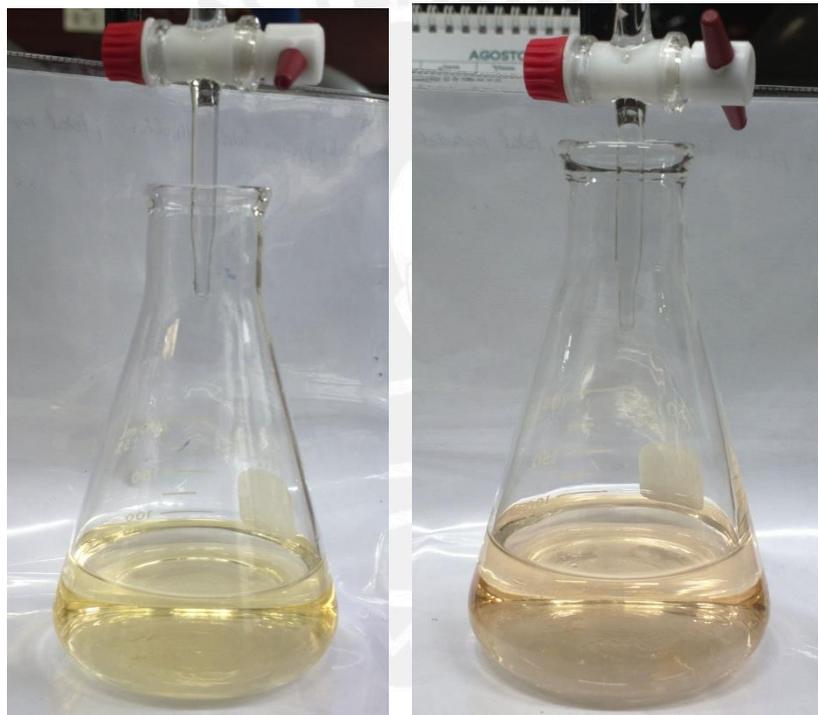


Figura 21. Determinación de alcalinidad total. Punto inicial de titulación (izquierda) y punto final de titulación (derecha). Fuente: Propia

3.3.5 Determinación de cloruros

Para la determinación de cloruros de 100 mL de muestra se empleó el método volumétrico (argentométrico) basado en la reacción de precipitación de los iones cloruro por adición de una solución valorante de nitrato de plata 0,0141M. Como indicador del punto final se utilizó cromato de potasio que precipita como cromato de plata insoluble de color rojo (ver Figura 22) [40,60].

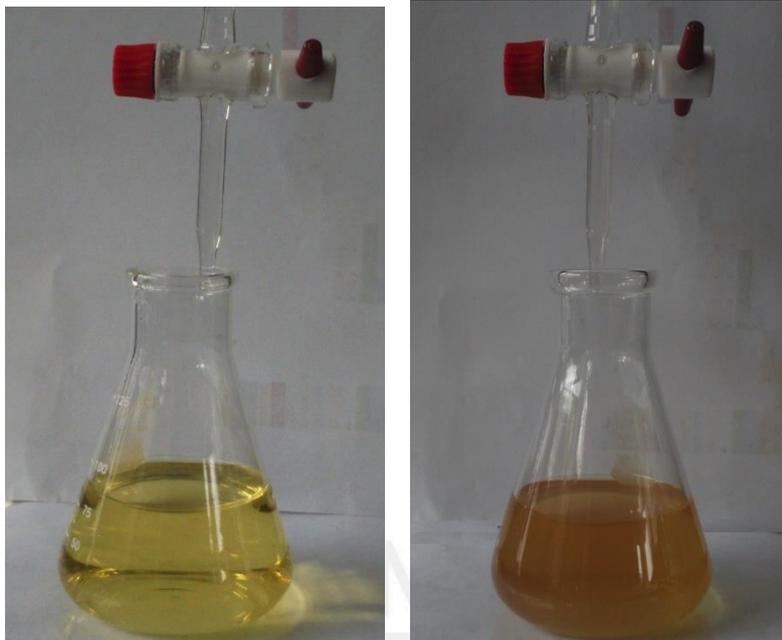


Figura 22. Determinación de cloruros. Punto inicial de titulación (izquierda) y punto final de titulación (derecha). Fuente: Propia

3.3.6 Determinación de demanda química de oxígeno

El método determina aproximadamente el contenido en materias de carácter orgánico del agua sometida a oxidación química con un reactivo oxidante. El método se basa en una reacción redox entre el permanganato de potasio en medio ácido y caliente, durante 10 minutos de ebullición, frente a las sustancias reductoras orgánicas, y también algunas inorgánicas existentes en una muestra de agua dada. El uso de este método es para aguas con bajo contenido de materia orgánica entre 5 a 20 mg/L. [40,50]

Para realizar la medición de DQO a 100mL de muestra problema se le agregó 5 mL H_2SO_4 1:3 (v/v) y 10 mL KMnO_4 0,0125 N y la mezcla se calentó en una plancha de calentamiento durante 10 minutos a ebullición. A la mezcla calentada se le agregó 10 mL de ácido oxálico 0,0125 N. Finalmente el ácido oxálico restante en la mezcla caliente se valoró con KMnO_4 0,0125 N (ver Figura 23). [40,50]

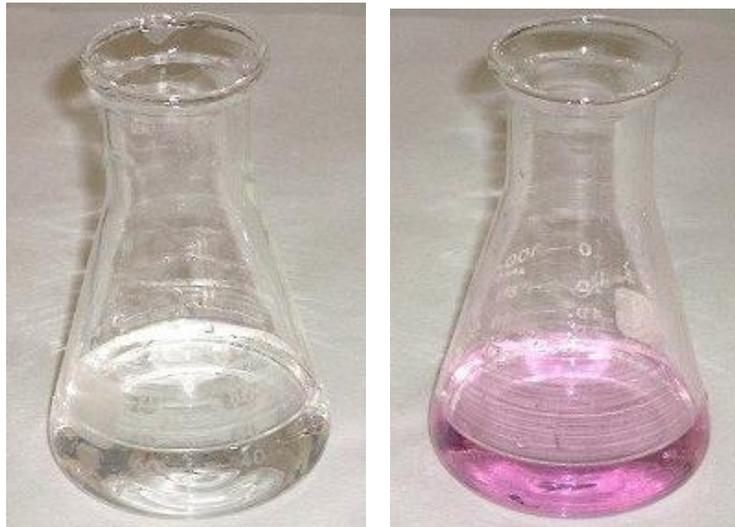


Figura 23. Determinación de DQO. Punto inicial de titulación (izquierda) y punto final de titulación (derecha). Fuente: Propia

3.3.7 Determinación de fosfatos

El método es aplicable en soluciones diluidas de ortofosfato que al agregar el molibdato amónico, el cual reacciona en condiciones ácidas, forman el ácido molibdofosforico. En presencia de vanadio, se forma ácido vanadomolibdofosforico amarillo. La intensidad del color amarillo es proporcional a la concentración de fósforo y la longitud de onda a la que se mide es de 400 nm [60].

Para realizar la determinación de fosfatos de 40 mL muestra problema se le agregó 10 mL de solución colorante compuesta de molibdato amónico $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ y metavanadato de amonio (NH_4VO_3) . La muestra coloreada se midió por espectrofotometría UV-Visible a una longitud de onda fija de 400 nm [60].

3.3.8 Determinación de nitratos

El método se basa en la absorción molecular del nitrato a una longitud de onda de 220 nm, donde la curva de calibración de nitratos cumple la ley de Beer hasta los 11 mg/L [60]. El método es aplicado para muestras con bajo contenido de materia orgánica dado que estas también absorben a 220 nm. Por ello, se debe hacer una segunda lectura a 275 nm porque los nitratos no absorben a esta longitud de onda. Se puede usar esta medida para determinar la interferencia debida a la materia orgánica [40,60].

Para determinar nitratos se tomó 49 mL de muestra problema y se le adiciono 1 mL HCl 1,0 N. Finalmente, la mezcla obtenida se midió por espectrofotometría UV-Visible a longitudes de onda fijas de 220 y 275 nm [40,60].

3.3.9 Determinación de sulfatos

Para determinar el contenido de sulfatos de las muestras de agua se usó el método turbidimétrico basado en la reacción entre el anión sulfato y el catión bario en medio ácido que forma un producto insoluble (sulfato de bario), que con la ayuda de la solución acondicionadora, permanece en suspensión un tiempo suficiente para su análisis turbidimétrico mediante medidas espectrofotométricas a una longitud de onda de 420 nm [40,60,61].

Para la determinación de sulfatos en 100 mL de muestra problema se le agregó 5 mL de reactivo acondicionador, el cual está compuesto de HCl concentrado, etanol 95%, NaCl sólido y glicerina. Luego, a la mezcla se le agregó BaCl_2 y se tomo el tiempo de reacción, midiéndose la mezcla por cada 30 segundos por un lapso de cuatro minutos a una longitud de onda fija de 420 nm en un espectrofotómetro UV-visible (ver Figura 24) [61].



Figura 24. Determinación de sulfatos. Muestra antes de agregar el BaCl_2 (izquierda) y después de agregar la sal (derecha). Fuente: Propia

3.3.10 Determinación de metales

La AAS consiste en la medición de las especies atómicas por su absorción a una longitud de onda particular la cual es proporcional a su concentración. La especie atómica se obtiene por atomización de la muestra. La técnica de atomización más usada es la espectroscopía de absorción atómica con llama (FIAS), que nebuliza la muestra y luego la disemina en forma de aerosol dentro de una llama de aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno [60,62].

La metodología de determinación de metales por AAS es la misma para todos los metales y consistió principalmente en someter las muestras a digestión con HNO_3 concentrado. Posteriormente la muestra digerida es llevada a un volumen conveniente para el análisis. Finalmente se realizó las mediciones a una longitud de onda fija en el equipo de AAS, la cual dependía del analito a determinar, cadmio (a 228,8 nm), calcio (a 422,7 nm), cobre (a 324,7 nm), hierro (a 248,3 nm), plomo (a 283,3 nm), magnesio (a 285,2 nm), sodio (a 589,0 nm), cinc (a 213,9 nm) y aluminio (a 309,3 nm). Para cuantificar el analito se realizó curvas de calibración en base a soluciones estándares de los metales a analizar (ver *Tabla 8*).

3.3.11 Manejo de residuos

Con la finalidad de hacer un adecuado manejo de los residuos generados de los análisis químicos y físicos realizados para la elaboración del presente trabajo, los residuos sólidos fueron dispuestos en bolsas negras plásticas, los residuos líquidos fueron vertidos en contenedores de plástico, el material de vidrio roto o con fractura generados durante los análisis realizados se dispuso en un contenedor para vidrio roto no contaminado, si el material contenía alguna sustancia tóxica se dispuso en el contenedor para material de vidrio roto contaminado. Finalmente, todos los residuos fueron puestos a disposición del Almacén Central de la Sección Química de la PUCP.

4 RESULTADOS

4.1 Resultados de parámetros *in situ*

4.1.1 Caudal

El caudal en el río Caca (E3 a E6) en la primera campaña fue realizada en el mes de mayo, en época de avenida y el caudal registrado es del orden de 7,5 m³/s, mientras que la segunda campaña fue realizada en el mes de julio, época de sequía donde el caudal fue del orden de 5,5 m³/s. El río Paluche (estación E2) tiene un caudal menor en comparación con el río Lincha (estación E1) (Ver Tabla 10).

4.1.2 Temperatura y pH

Las temperaturas del agua del río Caca entre las dos campañas de muestreo se diferencian entre sí en 2°C a lo largo del área de estudio (ver Tabla 10).

En general, el pH de las aguas del río Caca tiene una tendencia a la neutralidad y permanece constante durante todo el curso del río Caca, con pocas variaciones, estando comprendidos los valores observados dentro del rango permisible (pH 6,5 a 8,5). La estación E2 en la segunda campaña tiene un pH de 6,03 el cual es un valor que no pertenece al rango permisible establecido por el ECA de aguas Categoría III.

4.1.3 Conductividad eléctrica

La presencia de las sales disueltas en el agua está expresado por la CE que generan los iones de las sales disueltas, en tal sentido, dichas mediciones establecen valores del orden de 400 y 500 µS/cm en la primera y segunda campaña respectivamente, los cuales son valores relativamente bajos (ver Tabla 10). En todas las estaciones de muestreo las cantidades de conductividad eléctrica se encuentran por debajo de los valores límite del ECA de agua – Categoría III.

4.1.4 Oxígeno disuelto

La concentración de OD permanece casi constante a lo largo del río Caca aunque, para cada fecha de muestreo, se ha observado algunas variaciones de niveles de concentración de oxígeno disuelto (ver Tabla 10). Además, el contenido de oxígeno disuelto es menor en la estación de muestreo E4 en ambas fechas de monitoreo. Todas las concentraciones observadas superan el nivel de concentración de OD de 4 mg/L establecido por el ECA para agua – Categoría III.

Tabla 10. Datos de los parámetros medidos in situ.

Estación	pH		Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		Oxígeno disuelto (mg/L)		Caudal (m^3/s)	
	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015
E1	7,44	7,51	373	465	10,9	9,7	5,59	6,29	6,2	4,5
E2	6,65	6,03	130	177	9,4	7,2	5,56	5,43	1,1	0,2
E3	7,62	7,57	394	470	13,9	10,5	4,97	6,18	7,6	5,6
E4	7,37	7,47	387	456	16,0	12,0	4,86	5,87	7,5	5,3
E5	7,22	7,87	373	442	19,9	14,5	5,02	6,19	7,5	5,4
E6	7,45	7,56	370	439	19,3	17,0	5,31	6,14	7,7	5,5

4.2 Resultados de parámetros fisicoquímicos

4.2.1 Sólidos totales, disueltos, suspendidos y sedimentables

Las concentraciones de ST, en general, no presentan diferencias en todas las estaciones en una misma campaña, a excepción de la estación E2 (aguas provenientes del río Paluche). Hay una diferencia marcada entre las dos campañas de muestreo, registrándose valores mayores en el muestreo realizado en el mes de julio (ver Tabla 11).

Las concentraciones de STD tienen valores del orden de 250 mg/L en la primera campaña y de 300 mg/L en la segunda campaña, finalmente las concentraciones de STD presentan la misma tendencia que los ST.

Las concentraciones de STS son mayores en la primera campaña de muestreo, a excepción de la estación de muestreo E2 (ver Tabla 11), también se observó marcadas fluctuaciones de sus concentraciones en todo el transcurso del río Caca, donde en las estaciones E2, E5 y E6 se presentó los mayores valores de STS.

El contenido de SS en el agua del río Caca es muy bajo dado que muchas de sus estaciones no superaron el valor mínimo de cuantificación del cono de Imhoff y las otras estaciones tuvieron valores menor o igual a 0,2 mL/L (ver Tabla 11).

Tabla 11. Concentración de sólidos totales, disueltos, suspendidos y sedimentables.

Estación	Sólidos Totales (mg/L)		Sólidos Totales Disueltos (mg/L)		Sólidos Totales Suspendidos (mg/L)		Sólidos Sedimentables (mL/L)	
	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015
E1	238,5 ± 11,6	315,0 ± 1,7	232,4 ± 2,0	307,0 ± 2,5	1,4 ± 0,2	1,6 ± 0,5	< 0,1	< 0,1
E2	115,7 ± 5,6	169,0 ± 1,41	98,3 ± 3,3	146,7 ± 1,1	7,1 ± 0,4	26,4 ± 0,7	0,1	0,2
E3	237,0 ± 2,5	290,8 ± 6,2	235,5 ± 4,0	282,0 ± 1,0	2,0 ± 0,3	1,8 ± 0,4	< 0,1	< 0,1
E4	241,3 ± 9,9	310,7 ± 5,1	241,7 ± 2,0	300,0 ± 1,5	1,7 ± 0,2	2,1 ± 0,5	< 0,1	< 0,1
E5	263,8 ± 2,1	314,8 ± 10,1	244,3 ± 3,0	293,0 ± 2,0	21,0 ± 0,8	15,5 ± 0,7	0,2	0,1
E6	252,7 ± 5,0	312,7 ± 6,03	245,9 ± 9,7	295,0 ± 0,6	7,2 ± 0,8	6,5 ± 0,6	0,1	< 0,1

n = 4

4.2.2 Carbonatos y bicarbonatos

Las concentraciones de bicarbonato se mantienen a un nivel cerca de 90 mg/L sin muchas fluctuaciones en su valor en el trascurso del río Caca, a excepción de la estación de muestreo E2 la cual tiene valores de concentración inferior a los demás puntos. Las concentraciones de carbonatos en todas las muestras fue menores que el LOD (ver Tabla 12).

Tabla 12. Concentración de carbonatos y bicarbonatos.

Estación	Carbonatos (mg/L)		Bicarbonatos (mg/L)	
	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015
E1	<3,24	<3,24	93,70 ± 0,83	86,08 ± 0,40
E2	< 3,24	< 3,24	35,13 ± 0,14	58,24 ± 0,80
E3	< 3,24	< 3,24	90,04 ± 0,23	88,62 ± 0,80
E4	< 3,24	< 3,24	89,76 ± 0,23	88,05 ± 0,40
E5	< 3,24	< 3,24	89,06 ± 0,16	86,65 ± 0,40
E6	< 3,24	< 3,24	87,09 ± 0,36	85,80 ± 1,20

4.2.3 Cloruros

Las concentraciones de cloruro en la segunda campaña de muestreo están cerca de 70 mg/L y son mayores que en la primera campaña, con valores de 46 mg/L, dichos valores se mantienen en el trascurso del río Caca, a excepción de la estación de muestreo E2 la cual tiene valores de concentración inferior a los demás puntos (ver Tabla 13).

Tabla 13. Concentración de cloruros.

Estación	Cloruros (mg/L)	
	25-05-2015	20-07-2015
E1	46,43 ± 3,40	70,14 ± 0,31
E2	7,04 ± 0,20	9,96 ± 0,35
E3	47,05 ± 0,49	68,61 ± 0,52
E4	46,68 ± 0,87	69,57 ± 1,56
E5	45,08 ± 1,23	67,16 ± 0,35
E6	44,59 ± 1,54	67,47 ± 2,09

4.2.4 Demanda química de oxígeno

En general los valores de la DQO en el río Caca son bajos. Se observó que en la segunda campaña realizada en el mes de Julio, la estación de muestreo E2 tiene un valor de mayor concentración respecto a los demás puntos (ver Tabla 14).

Tabla 14. Concentración de demanda química de oxígeno.

Estación	Demanda química de oxígeno (mg/L)	
	25-05-2015	20-07-2015
E1	0,45 ± 0,02	0,51 ± 0,04
E2	0,55 ± 0,02	3,62 ± 0,14
E3	0,31 ± 0,01	0,77 ± 0,04
E4	0,57 ± 0,05	0,72 ± 0,05
E5	0,62 ± 0,02	0,67 ± 0,05
E6	0,39 ± 0,03	0,47 ± 0,02

4.2.5 Fosfatos

Las concentraciones de fosfatos en la segunda campaña de muestreo son del orden de 0,6 mg/L, mientras que en la primera campaña se observó menores valores en el orden de 0,4 mg/L, dichos valores se mantienen en el trascurso del río Caca (ver Tabla 15).

Tabla 15. Concentración de fosfatos.

Estación	Fosfatos (mg/L)	
	25-05-2015	20-07-2015
E1	0,417 ± 0,004	0,671 ± 0,026
E2	0,261 ± 0,009	1,052 ± 0,017
E3	0,432 ± 0,003	0,651 ± 0,021
E4	0,439 ± 0,019	0,664 ± 0,034
E5	0,377 ± 0,012	0,637 ± 0,002
E6	0,359 ± 0,011	0,623 ± 0,012

4.2.6 Nitratos

Las concentraciones de nitratos en la segunda campaña de muestreo son del orden de 1,4 mg/L y son mayores que en la primera campaña, con valores de 0,3 mg/L, dichos valores fluctúan en el transcurso del río Caca, la estación de muestreo E2 tiene valores de concentración mayor que los demás puntos (ver *Tabla 16*).

Tabla 16. Concentración de nitratos.

Estación	Nitratos (mg/L)	
	25-05-2015	20-07-2015
E1	0,299 ± 0,002	1,289 ± 0,024
E2	0,473 ± 0,006	2,232 ± 0,119
E3	0,278 ± 0,003	1,253 ± 0,009
E4	0,280 ± 0,004	1,488 ± 0,012
E5	0,244 ± 0,007	1,427 ± 0,009
E6	0,324 ± 0,007	1,489 ± 0,003

4.2.7 Sulfatos

Las concentraciones de sulfatos no presentan una tendencia temporal definida, su concentración va aumentando ligeramente en el transcurso del río Caca (ver *Tabla 17*).

Tabla 17. Concentración de sulfatos.

Estación	Sulfatos (mg/L)	
	25-05-2015	20-07-2015
E1	30,33 ± 0,48	28,65 ± 0,31
E2	14,67 ± 0,27	43,64 ± 2,15
E3	29,17 ± 0,71	30,42 ± 0,60
E4	43,69 ± 1,34	29,00 ± 0,47
E5	44,59 ± 2,76	45,63 ± 1,40
E6	43,83 ± 3,23	46,79 ± 2,25

4.2.8 Metales

Los cationes mayoritarios en el río Caca son el sodio, calcio y magnesio, de mayor a menor respectivamente (ver Tabla 18). Los elementos traza son el cinc, cobre, cadmio, aluminio, hierro y plomo.

Las concentraciones de hierro y aluminio son variadas en el transcurso del río Caca. Donde se observó la mayor concentración de estos elementos en la estación de muestreo E2 tanto en la primera y en la segunda campaña (ver Tabla 19).

Las concentraciones de plomo en el agua del río Caca en la primera campaña están por debajo del LOD mientras que en la segunda campaña los valores superan ligeramente el LOD (ver Tabla 20).

Los valores de las concentraciones de cobre, cinc y cadmio se encontraron por debajo del LOD en las dos campañas de muestreo (ver Tabla 20).

En todas las estaciones de muestreo las concentraciones de sodio, calcio, magnesio, aluminio, hierro y plomo se encuentran por debajo de los valores límites del ECA para agua – Categoría III, a excepción de la concentración de hierro en la estación E2 en la segunda campaña que superó ligeramente la concentración de 1 mg/L el cual es el valor límite de hierro en el ECA para agua – Categoría III.

Tabla 18. Concentración de sodio, calcio y magnesio.

Estación	Sodio (mg/L)		Calcio (mg/L)		Magnesio (mg/L)	
	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015
E1	24,682 ± 0,741	42,021 ± 0,319	17,600 ± 0,766	20,396 ± 0,103	2,547 ± 0,092	3,321 ± 0,043
E2	4,544 ± 0,329	9,875 ± 0,697	3,855 ± 0,357	9,237 ± 0,404	1,478 ± 0,038	2,406 ± 0,025
E3	23,331 ± 1,576	34,500 ± 1,254	17,573 ± 0,242	19,083 ± 1,373	2,418 ± 0,039	2,508 ± 0,123
E4	23,610 ± 1,544	35,993 ± 0,890	20,581 ± 0,224	19,924 ± 1,296	2,959 ± 0,206	2,741 ± 0,063
E5	21,481 ± 1,422	29,938 ± 0,255	16,806 ± 0,176	15,661 ± 0,578	2,122 ± 0,149	2,023 ± 0,067
E6	23,684 ± 0,768	34,431 ± 0,801	16,946 ± 0,187	17,313 ± 0,271	2,529 ± 0,160	2,765 ± 0,029

Tabla 19. Concentración de aluminio, hierro y cobre.

Estación	Aluminio (mg/L)		Hierro (mg/L)		Cobre (mg/L)	
	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015
E1	< 0,170	< 0,170	<0,045	0,116 ± 0,013	< 0,010	< 0,010
E2	0,278 ± 0,021	0,936 ± 0,067	0,277 ± 0,012	1,005 ± 0,028	< 0,010	< 0,010
E3	< 0,170	< 0,170	< 0,045	0,150 ± 0,018	< 0,010	< 0,010
E4	< 0,170	< 0,170	< 0,045	0,097 ± 0,011	< 0,010	< 0,010
E5	0,318 ± 0,054	0,243 ± 0,037	0,202 ± 0,044	0,176 ± 0,034	< 0,010	< 0,010
E6	0,318 ± 0,034	0,227 ± 0,059	0,154 ± 0,057	0,171 ± 0,035	< 0,010	< 0,010

Tabla 20. Concentración de cinc, plomo y cadmio.

Estación	Cinc (mg/L)		Plomo (mg/L)		Cadmio (mg/L)	
	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015	25-05-2015	20-07-2015
E1	< 0,016	< 0,016	< 0,008	0,020 ± 0,002	< 0,003	< 0,003
E2	< 0,016	< 0,016	< 0,008	0,010 ± 0,001	< 0,003	< 0,003
E3	< 0,016	< 0,016	< 0,008	0,014 ± 0,007	< 0,003	< 0,003
E4	< 0,016	< 0,016	< 0,008	0,014 ± 0,005	< 0,003	< 0,003
E5	< 0,016	< 0,016	< 0,008	0,014 ± 0,004	< 0,003	< 0,003
E6	< 0,016	< 0,016	< 0,008	0,017 ± 0,001	< 0,003	< 0,003

Tabla 21. Exactitud, límite de detección y cuantificación de los métodos.

Parámetro	Unidad	Exactitud (% Recuperación)	Límite de detección	Límite de cuantificación
ST	mg/L	-	0,25	0,35
STD	mg/L	-	0,25	0,35
STS	mg/L	-	0,25	0,35
SS	mL/L	-	0,1	0,1
Carbonatos Bicarbonatos	mg/L	96,89	3,24	3,75
Cloruros	mg/L	91,11	2,98	3,29
DQO	mg/L	95,00	0,54	0,65
Fosfatos	mg/L	98,43	0,006	0,009
Nitratos	mg/L	99,16	0,020	0,029
Sulfatos	mg/L	98,12	3,95	5,91
Sodio	mg/L	97,49	2,649	2,682
Calcio	mg/L	98,83	0,384	0,471
Magnesio	mg/L	95,60	0,105	0,120
Aluminio	mg/L	96,43	0,170	0,202
Hierro	mg/L	97,15	0,045	0,048
Cobre	mg/L	96,37	0,010	0,012
Cinc	mg/L	99,28	0,016	0,020
Plomo	mg/L	98,32	0,008	0,012
Cadmio	mg/L	95,87	0,003	0,003

Tabla 22. Aseguramiento y control de la calidad del muestreo.

Parámetro	Unidad	Primera campaña		Segunda campaña	
		Blanco Viajero	Blanco de campo	Blanco Viajero	Blanco de campo
ST	mg/L	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
STD	mg/L	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
STS	mg/L	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25
Carbonatos Bicarbonatos	mg/L	< 3,24	< 3,24	< 3,24	< 3,24
Cloruros	mg/L	< 2,98	< 2,98	< 2,98	< 2,98
DQO	mg/L	< 0,54	< 0,54	< 0,54	< 0,54
Fosfatos	mg/L	< 0,006	< 0,006	< 0,006	0,010
Nitratos	mg/L	< 0,020	< 0,020	< 0,020	< 0,020
Sulfatos	mg/L	< 3,95	< 3,95	< 3,95	< 3,95
Sodio	mg/L	< 2,649	< 2,649	< 2,649	< 2,649
Calcio	mg/L	< 0,384	< 0,384	< 0,384	< 0,384
Magnesio	mg/L	< 0,105	< 0,105	< 0,105	< 0,105
Aluminio	mg/L	< 0,170	< 0,170	< 0,170	< 0,170
Hierro	mg/L	< 0,045	< 0,045	< 0,045	< 0,045
Cobre	mg/L	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Cinc	mg/L	< 0,016	< 0,016	< 0,016	< 0,016
Plomo	mg/L	< 0,008	< 0,008	< 0,008	< 0,008
Cadmio	mg/L	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003

4.3 Análisis estadístico

Los datos obtenidos fueron procesados utilizando el Software Estadístico SPSS versión 22. La matriz de correlaciones entre todos los parámetros estudiados (ver Tabla 23) fue empleado para el análisis de los parámetros fisicoquímicos y su influencia en la calidad de las aguas del río Caca.

Tabla 23. Matriz de correlaciones.

	pH	CE	T	OD	ST	STS	STD	HCO ₃	Cl	DQO
pH	1,000	0,884	0,475	0,288	0,794	-0,585	0,828	0,778	0,866	-0,800
CE	0,884	1,000	0,365	0,385	0,957	-0,473	0,981	0,891	0,980	-0,529
T	0,475	0,365	1,000	-0,368	0,359	0,050	0,362	0,496	0,286	-0,500
OD	0,288	0,385	-0,368	1,000	0,514	-0,162	0,461	0,027	0,541	-0,051
ST	0,794	0,957	0,359	0,514	1,000	-0,276	0,993	0,810	0,973	-0,392
STS	-0,585	-0,473	0,050	-0,162	-0,276	1,000	-0,368	-0,346	-0,465	0,699
STD	0,828	0,981	0,362	0,461	0,993	-0,368	1,000	0,851	0,982	-0,442
HCO ₃	0,778	0,891	0,496	0,027	0,810	-0,346	0,851	1,000	0,795	-0,427
Cl	0,866	0,980	0,286	0,541	0,973	-0,465	0,982	0,795	1,000	-0,517
DQO	-0,800	-0,529	-0,500	-0,051	-0,392	0,699	-0,442	-0,427	-0,517	1,000
PO ₄	-0,333	0,037	-0,500	0,418	0,196	0,409	0,145	-0,035	0,092	0,785
NO ₃	-0,281	0,020	-0,498	0,636	0,224	0,366	0,151	-0,185	0,140	0,662
SO ₄	0,113	0,262	0,601	-0,134	0,382	0,498	0,345	0,436	0,207	0,237
Na	0,765	0,944	0,156	0,590	0,949	-0,487	0,962	0,749	0,969	-0,424
Ca	0,748	0,922	0,380	0,102	0,835	-0,492	0,888	0,943	0,845	-0,433
Mg	0,328	0,620	0,021	0,180	0,593	-0,434	0,645	0,615	0,579	-0,068
Al	-0,842	-0,648	-0,311	-0,174	-0,492	0,814	-0,550	-0,500	-0,646	0,947
Fe	-0,862	-0,657	-0,443	-0,041	-0,493	0,778	-0,558	-0,583	-0,626	0,964
Pb	0,338	0,549	-0,221	0,865	0,680	-0,190	0,642	0,200	0,674	-0,058
Caudal	0,777	0,701	0,769	-0,306	0,556	-0,406	0,616	0,850	0,575	-0,684

Tabla 23. Matriz de correlaciones (continuación).

	PO ₄	NO ₃	SO ₄	Na	Ca	Mg	Al	Fe	Pb	caudal
pH	-0,333	-0,281	0,113	0,765	0,748	0,328	-0,842	-0,862	0,338	0,777
CE	0,037	0,020	0,262	0,944	0,922	0,620	-0,648	-0,657	0,549	0,701
T	-0,500	-0,498	0,601	0,156	0,380	0,021	-0,311	-0,443	-0,221	0,769
OD	0,418	0,636	-0,134	0,590	0,102	0,180	-0,174	-0,041	0,865	-0,306
ST	0,196	0,224	0,382	0,949	0,835	0,593	-0,492	-0,493	0,680	0,556
STS	0,409	0,366	0,498	-0,487	-0,492	-0,434	0,814	0,778	-0,190	-0,406
STD	0,145	0,151	0,345	0,962	0,888	0,645	-0,550	-0,558	0,642	0,616
HCO ₃	-0,035	-0,185	0,436	0,749	0,943	0,615	-0,500	-0,583	0,200	0,850
Cl	0,092	0,140	0,207	0,969	0,845	0,579	-0,646	-0,626	0,674	0,575
DQO	0,785	0,662	0,237	-0,424	-0,433	-0,068	0,947	0,964	-0,058	-0,684
PO ₄	1,000	0,929	0,300	0,198	0,022	0,332	0,620	0,681	0,504	-0,500
NO ₃	0,929	1,000	0,192	0,225	-0,110	0,185	0,518	0,618	0,647	-0,612
SO ₄	0,300	0,192	1,000	0,148	0,313	0,235	0,311	0,206	0,025	0,336
Na	0,198	0,225	0,148	1,000	0,847	0,718	-0,568	-0,539	0,766	0,470
Ca	0,022	-0,110	0,313	0,847	1,000	0,782	-0,558	-0,609	0,353	0,771
Mg	0,332	0,185	0,235	0,718	0,782	1,000	-0,210	-0,230	0,515	0,333
Al	0,620	0,518	0,311	-0,568	-0,558	-0,210	1,000	0,981	-0,195	-0,641
Fe	0,681	0,618	0,206	-0,539	-0,609	-0,230	0,981	1,000	-0,083	-0,759
Pb	0,504	0,647	0,025	0,766	0,353	0,515	-0,195	-0,083	1,000	-0,152
Caudal	-0,500	-0,612	0,336	0,470	0,771	0,333	-0,641	-0,759	-0,152	1,000

5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 Caudal

El caudal en el río Cakra (E3 a E6) en época de avenida registró valores del orden de $7,5 \text{ m}^3/\text{s}$, mientras que época de sequía el caudal fue del orden de $5,5 \text{ m}^3/\text{s}$ (ver Figura 25), esto guarda relación con la precipitación promedio mensual de la región (ver Figura 1). Entre los afluentes del río Cakra, el río Lincha (estación E1) es el que le entrega un mayor volumen de agua, registrando un caudal de $6,2 \text{ m}^3/\text{s}$ en época de avenida y $4,5 \text{ m}^3/\text{s}$ en época de sequía; mientras que el río Paluche (estación E2) presentó un caudal de $1,1 \text{ m}^3/\text{s}$ en época de lluvias y $0,2 \text{ m}^3/\text{s}$ en época de sequía; esta diferencia de caudal entre el río Paluche y el río Lincha probablemente se debe a que la microcuenca del río Paluche posee una menor área con respecto a la microcuenca del río Lincha, además el río Lincha podría alimentarse de agua proveniente de lagunas ubicadas en la parte alta del distrito según información directa de los pobladores.

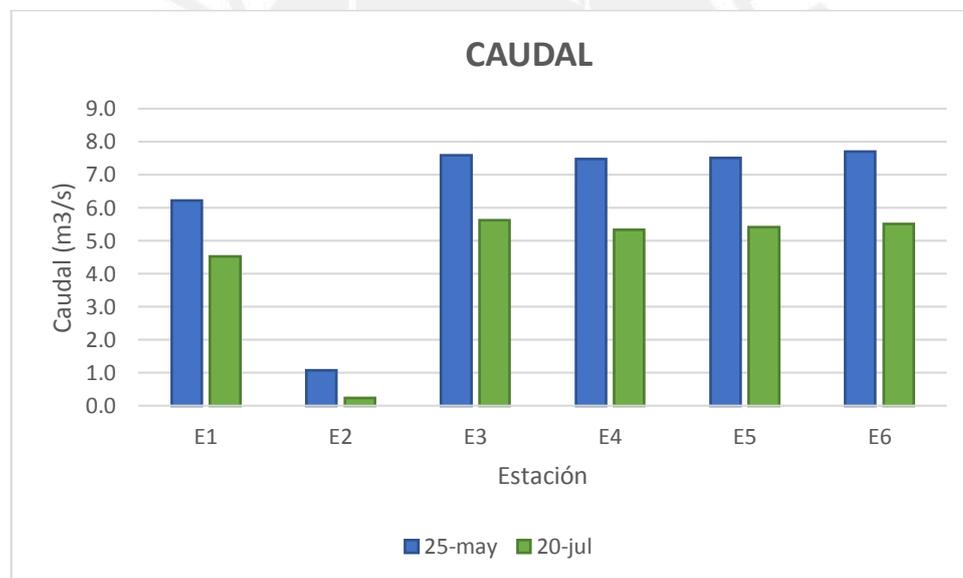


Figura 25. Gráfico del caudal correspondiente a las dos campañas de muestreo.

5.2 Temperatura y pH

En el presente estudio, las temperaturas del agua más bajas fueron registradas en el mes de julio y las más altas en el mes de mayo (ver Figura 26). La temperatura del agua va aumentando en su trayectoria desde E1 hasta E6, los puntos ubicados a una mayor altura registraron temperaturas más bajas, a esto hay que agregar que las mediciones se realizaron en el transcurso de la mañana de 6 am a 12 pm desde la E1 a E6.[63].

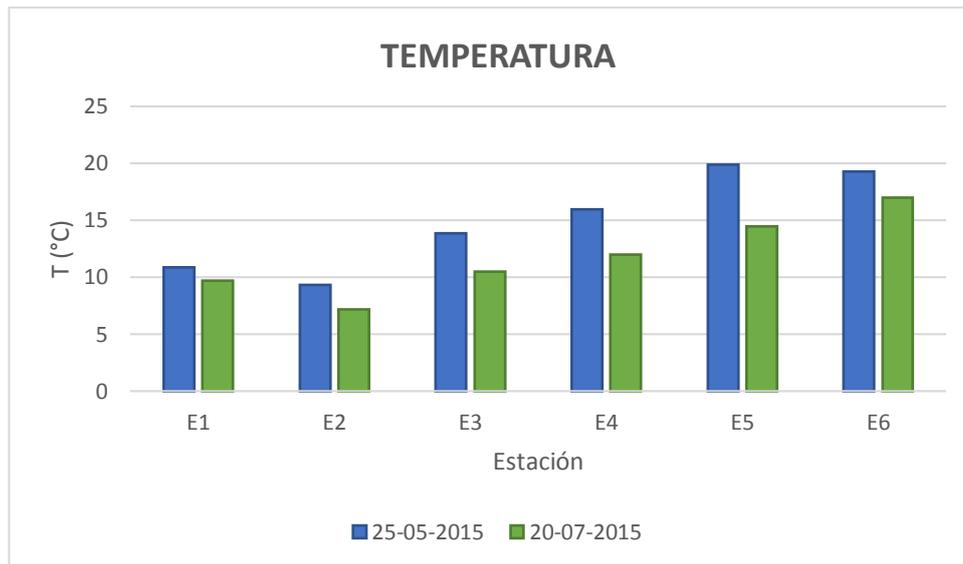


Figura 26: Gráfico de temperatura correspondiente a las dos campañas de muestreo.

En la Figura 27 se observa la tendencia del pH en el curso del río Caca, los valores de pH varían entre 7,22 a 7,87 en las dos campañas (ver Tabla 10). Estos son valores que tienden a la neutralidad; dichos valores también están en el rango permisible de 6,5 a 8,5 por el ECA para agua – Categoría III, a excepción de la estación E2 (río Paluche) donde su pH es ligeramente ácido (6,65 en mayo y 6,03 en julio).

En las dos campañas de muestreo en la estación E4 se observa una disminución del valor del pH, recordando que la estación E4 está ubicada luego de la influencia antropogénica, en la cual hay adición de aguas residuales domésticas con alto contenido de materia orgánica las cuales en su descomposición generan ácidos húmicos (ácidos débiles) que aumentan la acidez en el agua.

La estación E2 tiene un pH ligeramente ácidos registrados; en la primera campaña se registró un valor de 6,65 y en la segunda campaña un pH de 6,03 el cual es un valor que no pertenece al rango permisible establecido por el ECA para agua - Categoría III. La acidez generalmente es el resultado de la presencia de ácidos débiles, particularmente H_2CO_3 proveniente de la disolución de CO_2 atmosférico en el agua, ácidos orgánicos provenientes de la descomposición de materia vegetal o animal, pero a veces incluye otros como los iones metálicos que también pueden contribuir a la acidez particularmente el Fe^{3+} y Al^{3+} [41,42].

La diferencia del pH en la estación E2 con respecto a los demás estaciones podría deberse a su origen pluvial dado que las aguas provenientes de la lluvia son ligeramente ácidas puesto que disuelve el CO_2 atmosférico. También hay que considerar que la estación E2 tiene mucha vegetación cerca a su cauce, a comparación de los demás

puntos, aportándose de esta forma ácidos débiles orgánicos provenientes de la descomposición de la materia orgánica. Así mismo, es de importancia tener en cuenta las rocas que se encuentren en contacto con el agua, las cuales contienen anfíboles y piroxenos, minerales ricos en contenido de hierro, siendo el ion metálico Fe^{3+} el que puede contribuir a la acidez del agua [25,42,57].



Si se considera el requisito para aguas de riego de vegetales y bebidas de animales según el ECA para agua (Decreto supremo N° 002-2008-MINAM), estas deben tener un pH entre 6,5 y 8,5; por lo tanto el agua del río Cakra es apta para ese uso, según este parámetro.

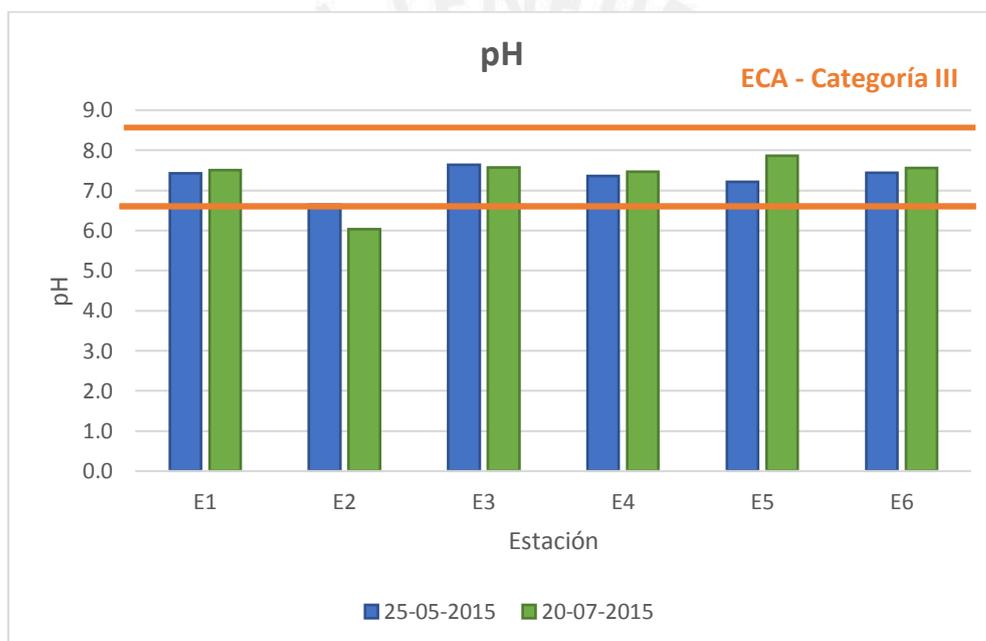


Figura 27. Gráfico de pH correspondiente a las dos campañas de muestreo.

5.3 Conductividad eléctrica

En la segunda campaña de muestreo (época de sequía) se observa que la CE aumentó dado que los ríos suelen presentar valores más altos de CE durante la época seca a causa de la disminución del caudal del río [40].

Se observa en la Figura 28 que los valores de CE registrados en las dos campañas son bajos, con niveles de concentración inferior a los 500 $\mu S/cm$. Esto se puede explicar porque la CE en los ríos se ve afectada principalmente por la geología a través de la cual fluye el agua. Ríos que discurren por zonas de lecho de roca de granito, como es el caso del río Cakra, tienden a tener menor CE porque esta roca se compone de

materiales más inertes que no se ionizan cuando están en contacto con el agua. Por otro lado, los suelos arcillosos aumentan la CE debido a que estos se ionizan fácilmente al estar en contacto con el agua [25,45,57].

Finalmente, la CE del río Caca está influenciada por el terreno que atraviesa y por la disolución de rocas y minerales. Por ello, su alto valor de correlación con los sólidos disueltos totales de 0,981 (ver Tabla 23). El tipo de sales presentes contienen principalmente iones sodio, calcio, cloruros y bicarbonatos (ver Tabla 12, Tabla 13 y Tabla 18), estos iones también presentaron correlaciones altas con la CE.

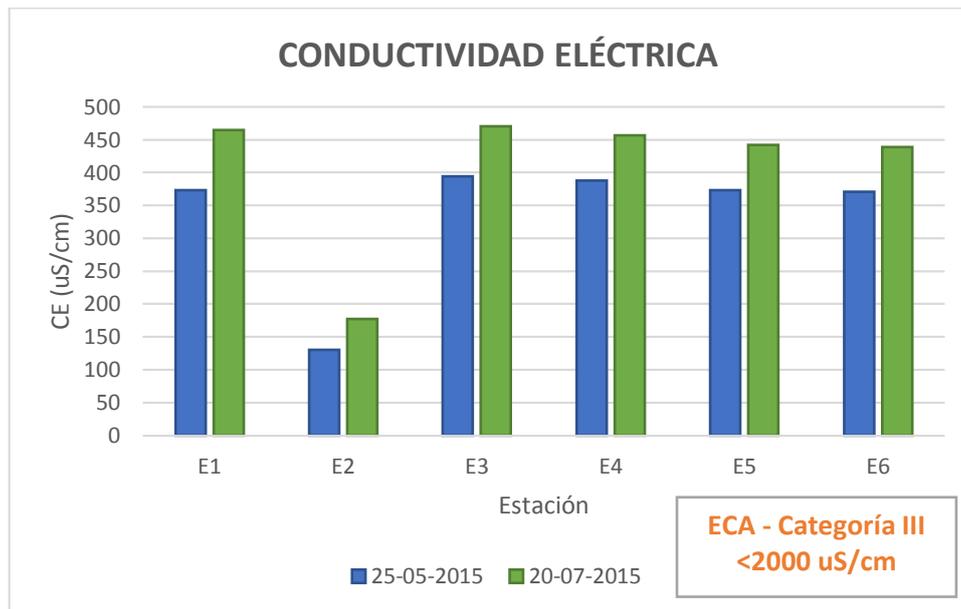


Figura 28. Gráfico de CE correspondiente a las dos campañas de muestreo.

Los valores de CE encontrados fueron de 130 a 470 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ver Tabla 10) que están dentro de lo establecido por el ECA para agua – Categoría III. Por lo tanto, se puede afirmar que el parámetro CE no limita su uso en el riego de vegetales y bebidas de animales.

5.4 Oxígeno disuelto

Como se puede observar en la Figura 29, en las dos campañas y en todas las estaciones de muestreo se sobrepasa la concentración mínima de OD establecida por el ECA para agua - Categoría III, esto es debido a que el río Caca es un río turbulento y con poca profundidad. También se puede agregar que la contaminación por materia orgánica es baja dado que los resultados obtenidos en el DQO bordean 0,5 mg/L (ver Figura 35). En conclusión, la degradación de materia orgánica, que es un proceso consumidor de oxígeno, no altera drásticamente los niveles de OD en las aguas del río Caca.

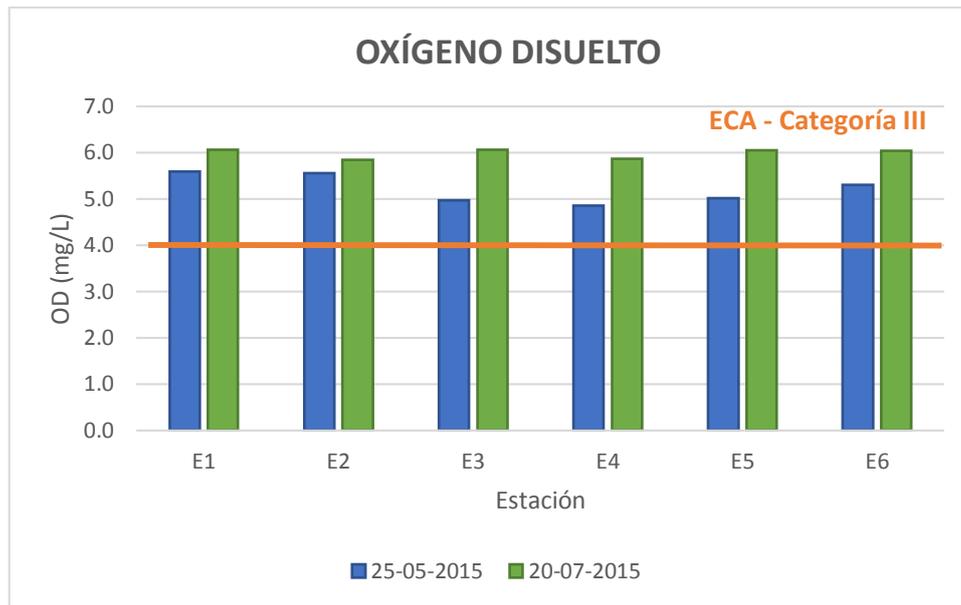
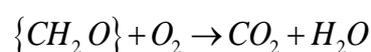


Figura 29. Gráfico de OD correspondiente a las dos campañas de muestreo.

La Figura 29 también muestra que hay una diferencia entre el contenido de OD entre las dos campañas realizadas. Las concentraciones de OD en el agua en la primera campaña están cercanas a 5 mg/L, mientras que en la segunda campaña los valores de OD están cerca de 6 mg/L. Como se mencionó anteriormente, el contenido de OD está relacionado con la temperatura; a mayor temperatura será menor la cantidad de oxígeno en el agua debido a la liberación de este al medio ambiente y la aceleración de los procesos biológicos que consumen OD. Dado que en el mes de mayo se registraron temperaturas en las aguas mayores que en el mes de julio (ver Figura 26), entonces es lógico suponer que la primera campaña presente menor OD [41,42].

La adición puntual de contaminantes oxidables en el río Caca en los puntos E2 y E3 provenientes de la población de Villa Franca produce una curva combada del contenido de oxígeno disuelto, como se muestra en la Figura 29. Se observa que las primeras estaciones E1 y E2 tienen niveles de OD más altos. Luego, con la adición de aguas residuales domésticas, el nivel de OD cae porque la reaireación natural no puede mantener el ritmo de consumo de oxígeno, como se observa en la estación E4, ubicada luego de la influencia antropogénica. En dicho punto se registra los niveles de oxígeno más bajo. El consumo de oxígeno en el agua por la degradación de materia orgánica por parte de las bacterias puede expresarse por la reacción bioquímica siguiente:



En las estaciones de muestreo E5 y E6 el nivel de OD se incrementa hasta que el agua recobra su condición original, debido a la reaireación por el flujo turbulento del río.

5.5 Sólidos totales, disueltos, suspendidos y sedimentables

Las concentraciones de ST son valores bajos; obsérvese la Tabla 11. Las concentraciones de STD son muy cercanas a los valores registrados de ST, es decir, el río Caca no tiene altos contenidos de STS y casi todos los sólidos son disueltos, lo cual está respaldado por la alta correlación de dichas variables que tiene un valor de 0,993 (ver Tabla 23). En la Figura 30 se puede apreciar que las concentraciones de ST son mayores en el mes de julio (segunda campaña), esto se debe al aumento de STD registrados en dicho período (ver Figura 31), así mismo, la estación E1 (rio Lincha) y las estaciones E3, E4 y E5 (rio Caca) presentan valores similares en una misma campaña a excepción de la estación E2 (aguas provenientes del río Paluche).

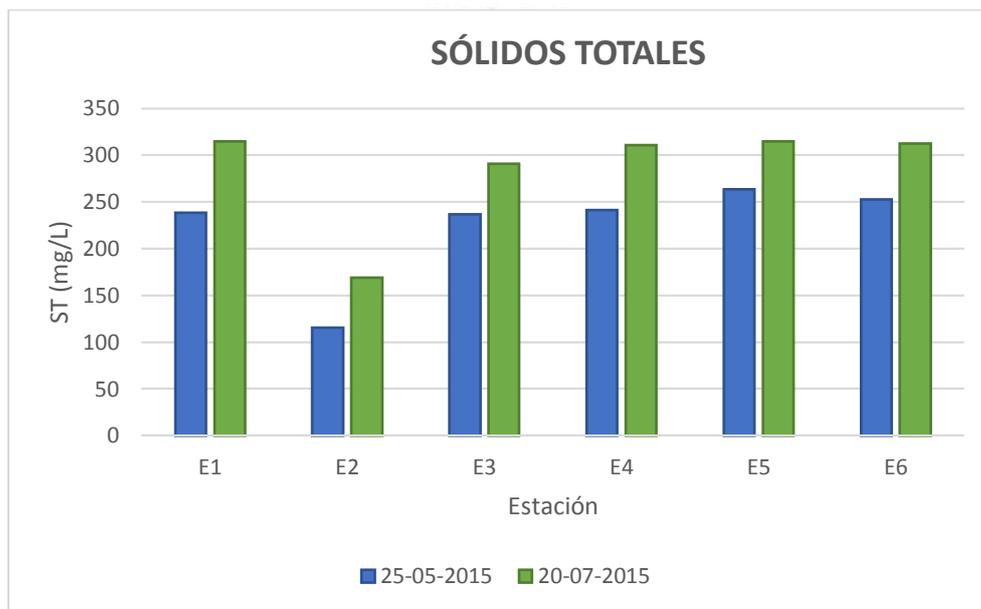


Figura 30. Gráfico de ST correspondiente a las dos campañas de muestreo.

Las concentraciones de STD en el río Caca tienen valores mayores a 90 mg/L y menores que 310 mg/L, los cuales son valores inferiores al asignado en la conservación de ambientes acuáticos según el ECA para agua – Categoría IV. Dicho valor establecido por el ECA es de 500 mg/L, se hace esta referencia dado que para la Categoría III de agua para uso de riego de vegetales y bebidas de animales no se ha establecido un valor para dicho parámetro. La concentración de sólidos disueltos en la primera campaña realizada en el mes de mayo (época de lluvias) es menor en comparación con la segunda campaña realizada en el mes de julio (época de sequía), esto es debido que las altas precipitaciones en el mes de mayo producen un aumento en el caudal de los ríos lo cual implica una disminución de la concentración de STD [64]. La concentración de STD en la estación E2 es inferior respecto a los demás puntos de muestreo; esto puede deberse a que las muestras de la estación E2 provienen del río Paluche y como

se sabe la concentración por disolución de rocas se produce por influencias litológicas pues las sales proceden de los terrenos drenados por el agua y el tamaño de la microcuenca del río. Los factores que influyen en el contenido de STD son la temperatura, superficie, tiempo de contacto, volumen de agua, pH, etc. [42]. La estación E3 está ubicada luego de la confluencia del río Lincha y Paluche la cual produce mezclas de aguas de distinta composiciones. Como se puede apreciar en la Figura 31, hay una mayor influencia del río Lincha sobre el río Caca, esto se debe a que el río Lincha aporta un mayor caudal que el río Paluche al río Caca tanto en la primera como en la segunda campaña como se puede ver en la Tabla 10. Finalmente, se puede observar un ligero aumento de las concentraciones de STD en la estación E4, probablemente debido al vertimiento de aguas residuales domésticas y el escurrimiento de aguas de riego agrícola provenientes del Centro Poblado de Caca - Anexo de Villa Franca. También se observa en la Tabla 23 la alta correlación que tienen algunos parámetros con los STD, entre estos, los aniones bicarbonato y cloruro así como los cationes calcio y sodio, iones mayoritarios presentes en el río Caca. La CE es una medida indirecta de los sólidos disueltos de acuerdo con la Tabla 23. Aun en la Tabla 23 se puede ver la alta correlación entre dichos parámetros, la cual tiene un valor de 0,981. Finalmente, las concentraciones de STD tienen valores muy cercanos a las concentraciones de los ST, lo que indica que la mayor aportación de los ST lo brindan los STD. Eso también se puede notar en el valor de correlación de dichos parámetros, el cual fue 0,993.

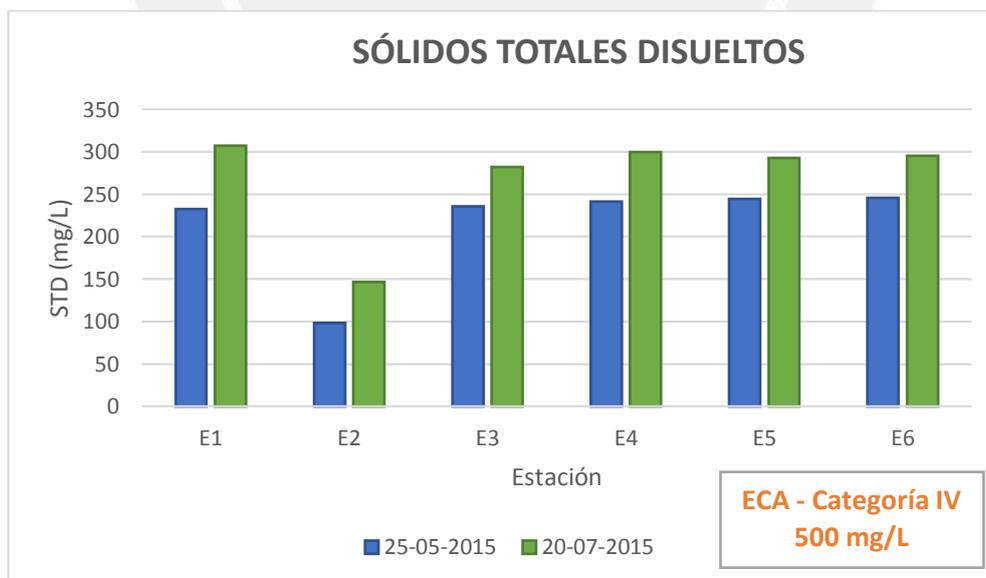


Figura 31. Gráfico de STD correspondiente a las dos campañas de muestreo.

Las concentraciones de STS en ambas campañas de muestreo son inferiores a 25 mg/L (ver Tabla 11), valor que está establecido en la conservación de ambientes acuáticos según el ECA para agua – Categoría IV, a excepción de la estación E2 en la segunda

campana que registro un valor de 26,4 mg/L. Las fluctuaciones de las concentraciones de STS en las estaciones E2, E5 y E6 puede deberse a un mayor flujo turbulento en el río en dichas estaciones, generando la resuspensión de sus sedimentos (ver Figura 32) [17].

Los STS están relacionados con la presencia de otros parámetros como la DQO, aluminio y hierro (ver Tabla 23), observándose valores altos en la correlación de dichos parámetros con los STS, de 0,699 con la DQO, 0,814 con Al total y 0,778 con Fe total. Un ejemplo de ello es que el agua superficial del río Caca en la estación E2 en el mes de mayo presentó un valor de STS de 7,1 mg/L y 0,277 mg/L de Fe total, mientras que en julio de ese mismo año, con agua bastante más turbia (valor STS de 26,4 mg/L), se incrementó la concentración de Fe total hasta 1,005 mg/L. Finalmente, se puede asociar que el aumento de STS lleva consigo un aumento de otras sustancias, ya sean de origen inorgánico como orgánicos, debido a la adsorción de dichas sustancias en la superficie de las partículas suspendidas [40].

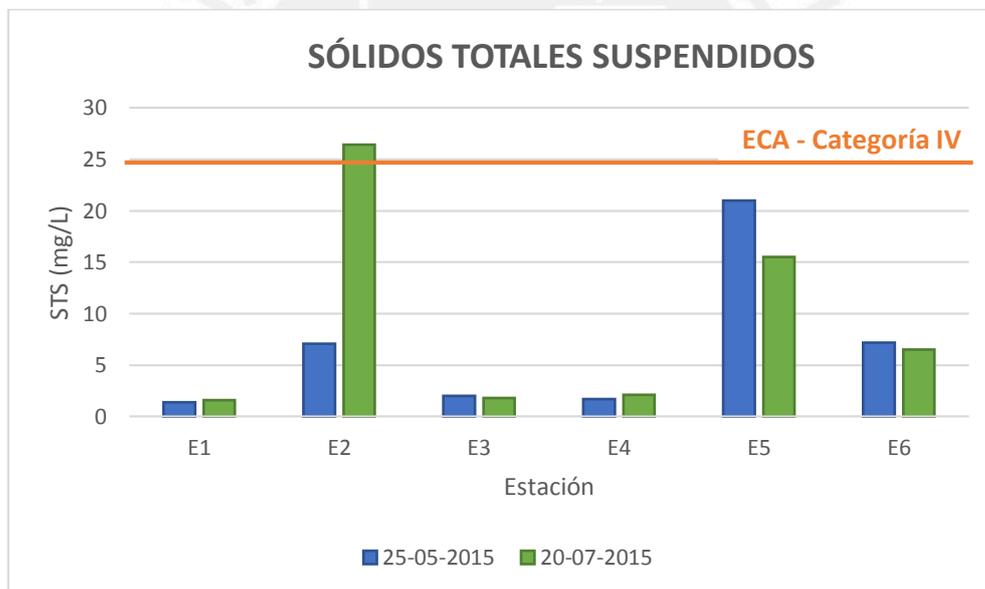


Figura 32. Gráfico de STS correspondiente a las dos campañas de muestreo.

Los resultados de STS en el río Caca son valores bajos (< 25mg/L) lo cual indica que dichas aguas no son turbias. Es decir, no hay una disminución al paso de energía solar, por lo que no afecta la actividad fotosintética ni favorece la aparición de condiciones anaeróbicas [42].

Respecto al contenido de SS en el agua del río Caca, los valores obtenidos son bajos dado que muchas de sus estaciones no superaron el valor mínimo de cuantificación del cono Imhoff y las otras estaciones tuvieron valores menor o igual a 0,2 mL/L (ver Tabla 11).

5.6 Carbonatos y bicarbonatos

El contenido de carbonato y bicarbonato depende del equilibrio entre el contenido de dióxido de carbono y la disolución de rocas carbonatadas presentes en el río. Las concentraciones de bicarbonato en el río Caca se mantienen a un nivel cerca de 90 mg/L el cual está por debajo de los valores límite del ECA para agua – Categoría III (ver Figura 33) y un valor menor al límite de detección en el caso de carbonatos como es de esperarse a valores de pH menores a 8,3 (ver Figura 8) [42].

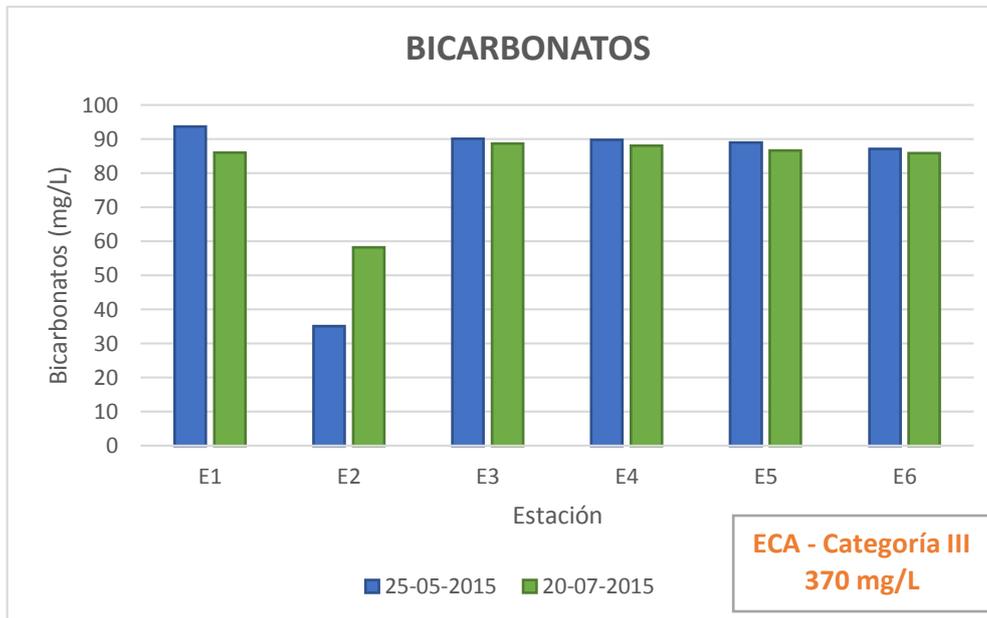
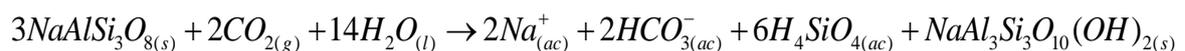


Figura 33. Gráfico de bicarbonatos correspondiente a las dos campañas de muestreo.

Dado que los iones más abundantes que se encuentran en las aguas del río Caca son el sodio, calcio, bicarbonato y cloruros, donde la concentración del ion sodio es tan alta como la de los iones calcio, es probable que el contenido de bicarbonato no se deba solamente a la disolución de rocas carbonatadas, sino también a la meteorización de los aluminosilicatos del suelo [44].



Esto es acorde con la litología de la zona la cual es rica en cuarzo (SiO_2), feldespato alcalino (KAlSi_3O_8 o $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Los valores de correlación de bicarbonato con los cationes sodio y calcio son 0,749 y 0,943 respectivamente (ver Tabla 23).

5.7 Cloruros

El contenido de cloruros en las aguas del río Caca presentó valores entre 44 a 70 mg/L durante los períodos de muestreo (ver Tabla 13) los cuales se encuentran por debajo de los valores límite del ECA para agua – Categoría III. Las concentraciones cercanas

a 70 mg/L fueron obtenidas en la época seca (segunda campaña), es decir, el valor de las concentraciones de cloruros aumentó respecto a la primera campaña, debido a la disminución del caudal del río. Se observa que la estación de muestreo E2 (río Paluche) tiene valores de concentración inferior a la estación E1 (río Lincha), esto se debe a que la estación E1 tiene una mayor influencia antropogénica debido a una mayor cantidad de pueblos en su rívera (pueblos de Hongos, Tana y Lincha). El río Lincha es el mayor contribuyente en cantidad de agua del río Caca debido a su mayor caudal, es por ello que las aguas del río Lincha tienen una mayor influencia en las características de las aguas del río Caca. Por ende, las concentraciones de cloruros del río Caca son similares a las del río Lincha. Las concentraciones de cloruros se mantienen en el transcurso del río Caca a pesar de la existencia del centro poblado de Caca – Anexo de Villa Franca. Esto hace suponer que la contribución de cloruros por sus vertimientos de aguas residuales y residuos sólidos es mínima debido a la baja cantidad de población.

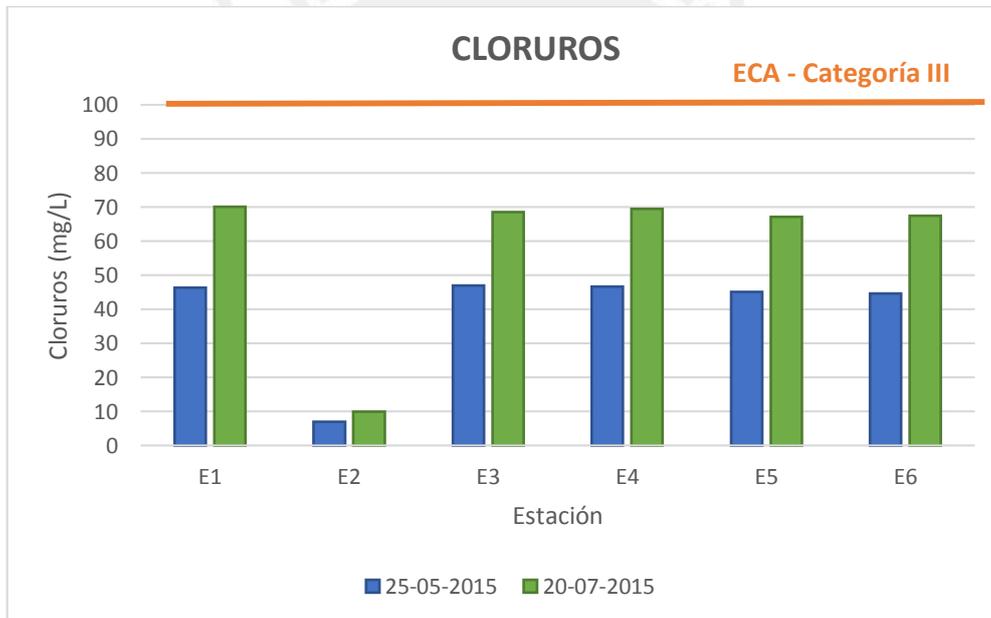


Figura 34. Gráfico de cloruros correspondiente a las dos campañas de muestreo.

Los cloruros tiene una alta correlación con la CE y los STD de 0,980 y 0,982 respectivamente, debido a la alta solubilidad de los iones cloruro en agua [52].

5.8 Demanda química de oxígeno

Al observar la Figura 35 se aprecia que en la primera campaña de muestreo en general todas las estaciones se presentaron valores menores a 1 mg/L (ver Tabla 14). El valor máximo registrado corresponde a la estación E5, ligeramente mayor que en las demás. Esto puede provenir del vertimiento de aguas residuales domésticas del centro poblado de Caca al río, el cual aumenta la carga orgánica.

Los valores de DQO en el río Caca durante la segunda campaña fueron superiores que en la primera campaña. Esto se atribuye a la disminución del caudal del río (ver Tabla 10). También presentó su máximo valor en la estación E2 de 3,62 mg/L, esto puede deberse a que en dicha estación se observó una mayor cantidad de STS, los cuales pueden transportar materia orgánica adsorbida en la superficie de las partículas [40]. Finalmente, el DQO tiene una correlación con el STS con un valor de 0,699 (ver Tabla 23). En todas las estaciones de muestreo las concentraciones de DQO se encuentran por debajo de los valores límite del ECA para agua – Categoría III el cual es 40 mg/L.

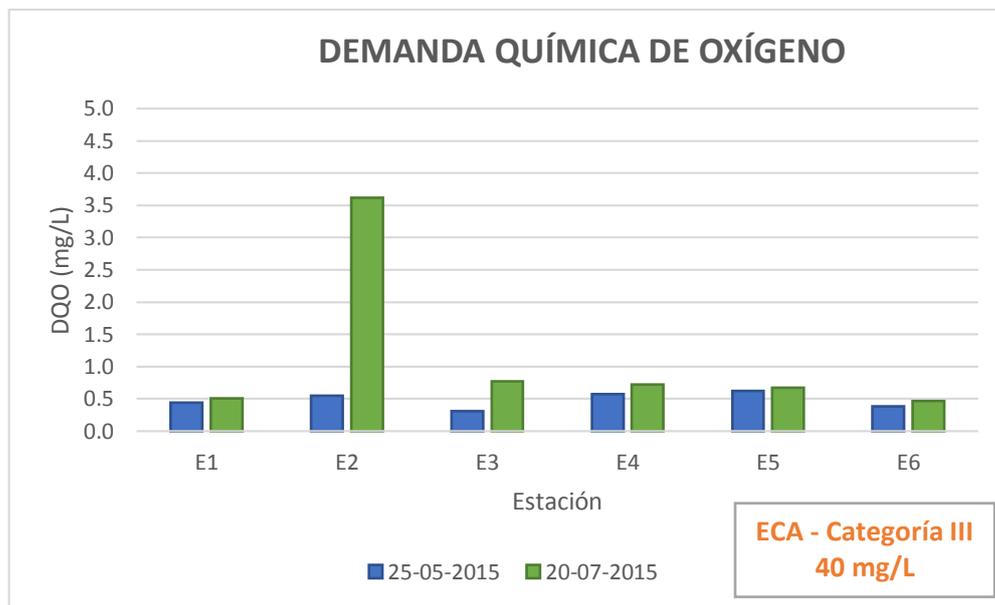


Figura 35. Gráfico de DQO correspondiente a las dos campañas de muestreo.

5.9 Fosfatos

En la primera campaña, el contenido de fosfatos permaneció constante a lo largo de todo el recorrido del río Caca (ver Figura 36), y los valores registrados estuvieron por debajo de ECA para agua – Categoría III. Sin embargo, en la segunda campaña la mayor concentración de fosfatos se registró en la estación E2 (río Paluche) con un valor de 1,052 mg/L el cual supera el valor establecido por el ECA para agua – Categoría III el cual es de 1 mg/L. Esto puede deberse a la disminución del caudal del río Paluche y al vertimiento de desechos domésticos y actividad agrícola (fertilizantes) provenientes del centro poblado de Caca y el Anexo de Villa Franca. Este incremento en el contenido de fosfatos puede ser perjudicial ya que puede generar problemas de agotamiento de oxígeno, debido al exceso de materia orgánica.

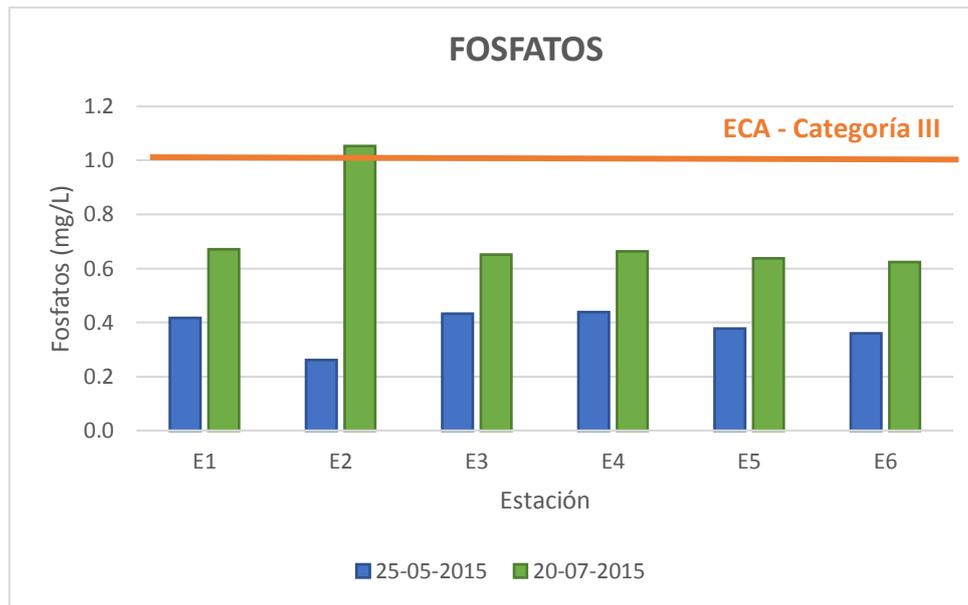


Figura 36. Gráfico de fosfatos correspondiente a las dos campañas de muestreo.

5.10 Nitratos

Los resultados obtenidos en la primera campaña muestran que la cantidad de nitratos en los puntos de muestreo establecidos tienen muy poca fluctuación en su concentración, siendo el resultado en promedio de 0,3 mg/L, muy por debajo del ECA para agua – Categoría III (10 mg/L).

Las concentraciones de nitratos en la segunda campaña de muestreo tienen un valor mínimo de 1,3 mg/L y máximo de 2,2 mg/L en la estación E2. La posible razón de esta diferencia en la concentración de nitrato en la estación E2 con el resto puede atribuirse a la disminución del caudal del río Paluche, a la presencia de residuos sólidos encontrados en la zona, posiblemente provenientes de lugares aledaños (distrito de Caca) que no cuentan con un manejo de residuos domésticos adecuado. Adicionalmente, existe vertimiento de aguas residuales domésticas dado que los resultados obtenidos de DQO (ver Tabla 14) muestran una mayor presencia de materia orgánica en esta estación. Esta materia orgánica proveniente de las aguas residuales domésticas tiene un alto contenido de compuestos nitrogenados (proteína, úrea, etc.), fuentes potenciales de nitratos. Finalmente, se puede presumir que otra fuente posible de nitratos sea la escorrentía de aguas de riego, las cuales pueden arrastrar compuestos nitrogenados presentes en los abonos. De la matriz de correlación se puede notar una estrecha relación de los fosfatos y DQO con los nitratos los cuales tienen valores de 0,929 y 0,662, respectivamente, lo cual confirmaría la contaminación del agua por materia orgánica.

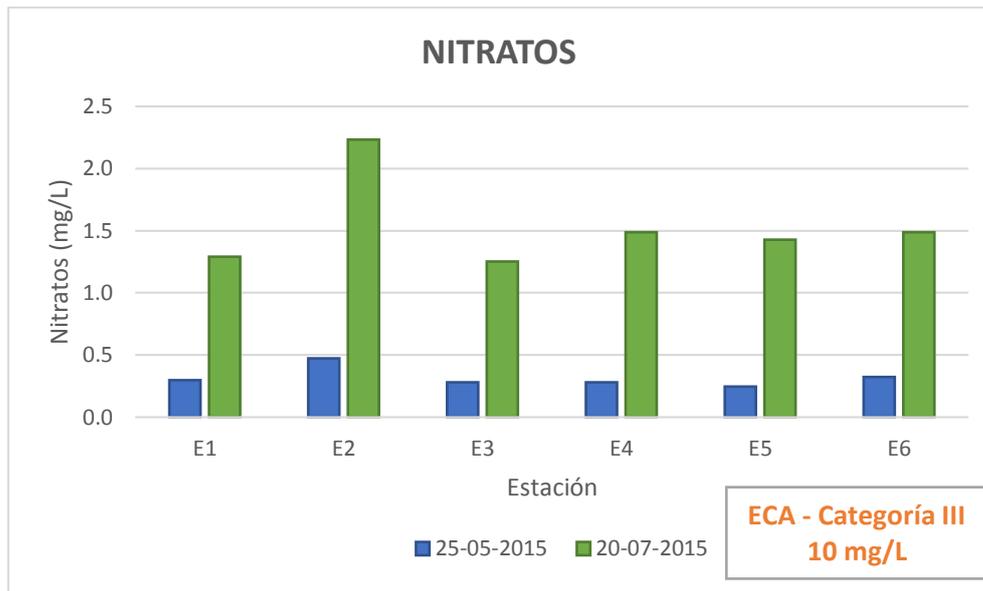


Figura 37. Gráfico de nitratos correspondiente a las dos campañas de muestreo.

5.11 Sulfatos

Tanto en la primera como en la segunda campaña las concentraciones del ion sulfato se han incrementado a lo largo del río Caca. En la primera campaña se registró el valor mínimo de sulfatos (14,67 mg/L) en la estación E2 correspondiente a las aguas del río Paluche. También se observa un aumento en la estación E4 con respecto a los anteriores puntos (E1-E3). Esto puede deberse a la influencia de vertimiento de aguas residuales del distrito de Caca – Anexo de Villa Franca, escorrentía del agua de riego de las actividades agrícolas de la zona así como los residuos sólidos en la ribera del río.

La estación E2 presentó un aumento de más del doble de cantidad de sulfato en la segunda campaña de muestreo. El incremento del contenido de sulfato en la estación E2 entre las campañas puede atribuirse a que durante el mes de julio el caudal del río es cinco veces menor al que presentaba en mayo (Ver Figura 38). También puede atribuirse el aumento a la descarga de materia orgánica que se evidenció en la zona y que contribuye enormemente al contenido de sulfatos por la descomposición de esta. Adicionalmente, el vertimiento de residuos domésticos en la zona podría contribuir en el aumento de sulfatos ya que este se encuentra presente en detergentes que los pobladores utilizan para el lavado de sus prendas.

En todas las estaciones de muestreo las concentraciones de sulfatos se encuentran por debajo de los valores límite del ECA para agua – Categoría III, el cual es 300 mg/L.

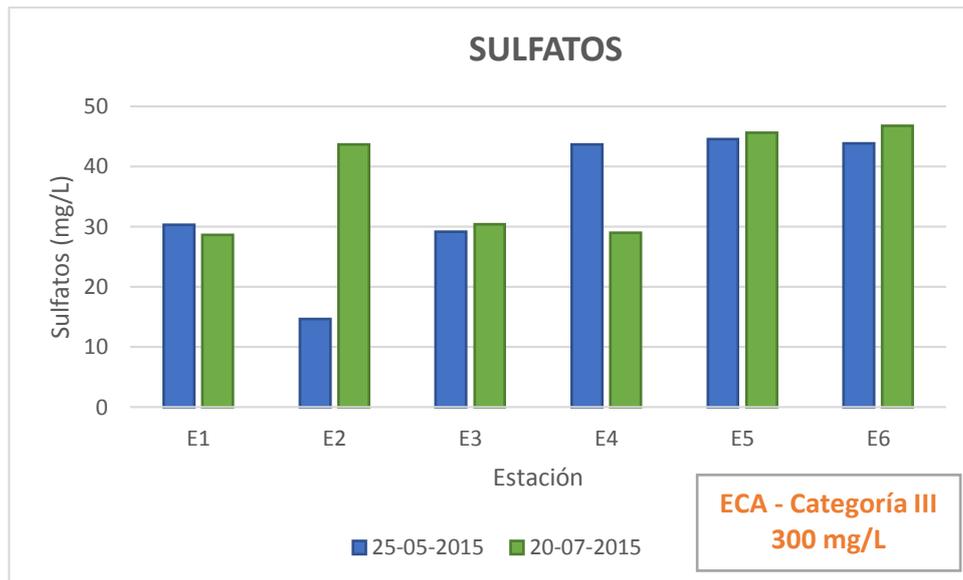


Figura 38. Gráfico de sulfatos correspondiente a las dos campañas de muestreo.

5.12 Metales

En la Figura 39 se observa que en la primera campaña la estación E2 presentó un valor mínimo de 4,5 mg/L de sodio, mientras que en las demás estaciones tuvieron un promedio de 25 mg/L. El sodio es el catión mayoritario en las aguas del río Caca probablemente debido a la disolución y mineralización de los materiales de la corteza terrestre, como la halita y feldespatos de sodio, lo cual guarda relación con los datos de correlación del sodio con los cloruros y bicarbonatos que fueron de 0,969 y 0,749 respectivamente.

En la segunda campaña los valores de la concentración de sodio aumentaron en todas las estaciones lo cual se le atribuye a la disminución del caudal en esta época del año (julio). Finalmente podemos concluir que el sodio es un factor importante en la CE y los STD, los valores de correlación fueron 0,944 y 0,962 respectivamente, debido a la extrema solubilidad que lo caracteriza.

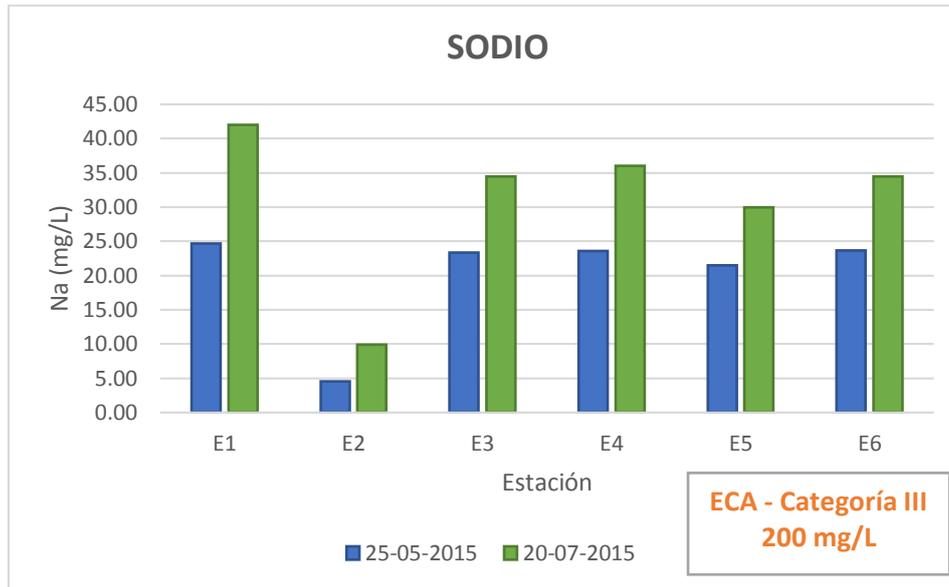


Figura 39. Gráfico de sodio correspondiente a las dos campañas de muestreo.

Las Figura 40 y 39 muestran los resultados del análisis de calcio y magnesio respectivamente, en las seis estaciones de muestreo. Todas las estaciones presentaron concentraciones de calcio y magnesio similares en ambas campañas a excepción de la estación E2. En la segunda campaña se observó un aumento de la concentración de calcio y magnesio respecto a la primera campaña en la estación E2 debido probablemente a que en dicho período hubo un aumento en las cantidades de STS los cuales pueden adsorber en su superficie dichos iones. La estación E4 presentó las máximas concentraciones de calcio y magnesio los cuales fueron aproximadamente de 20 y 3 mg/L respectivamente. Este resultado puede servir como evidencia de la influencia antropogénica del distrito de Caca sobre el río debido al vertimiento de aguas residuales sobre este. Finalmente, las concentraciones de calcio y magnesio se encuentran relacionadas con los STD con un valor de coeficiente de correlación de 0,888 y 0,645 respectivamente, y con los bicarbonatos con 0,943 y 0,615 de correlación respectivamente, debido a la disolución de carbonatos de calcio y magnesio (caliza, dolomita, magnesita) presentes en los terrenos que recorre el río [40].

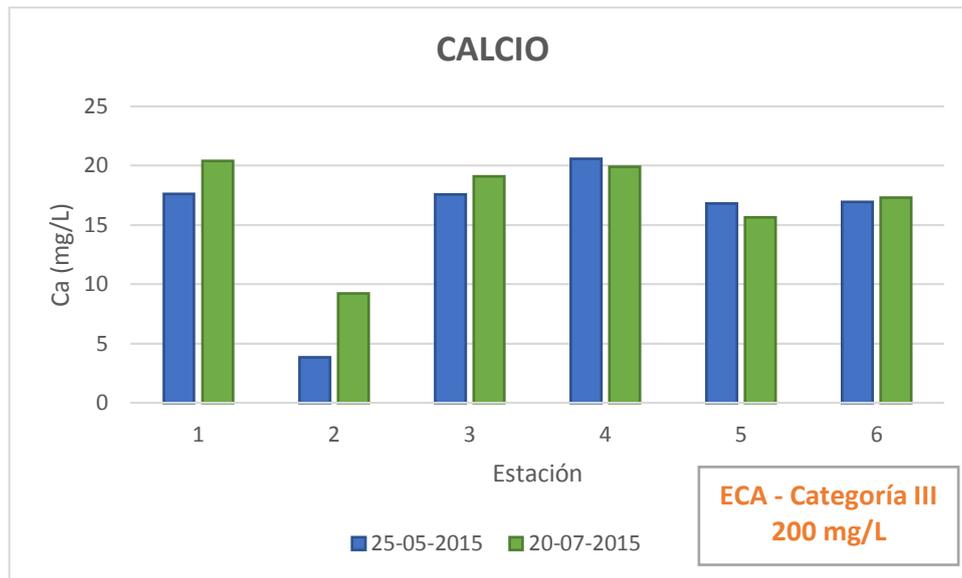


Figura 40. Gráfico de calcio correspondiente a las dos campañas de muestreo.

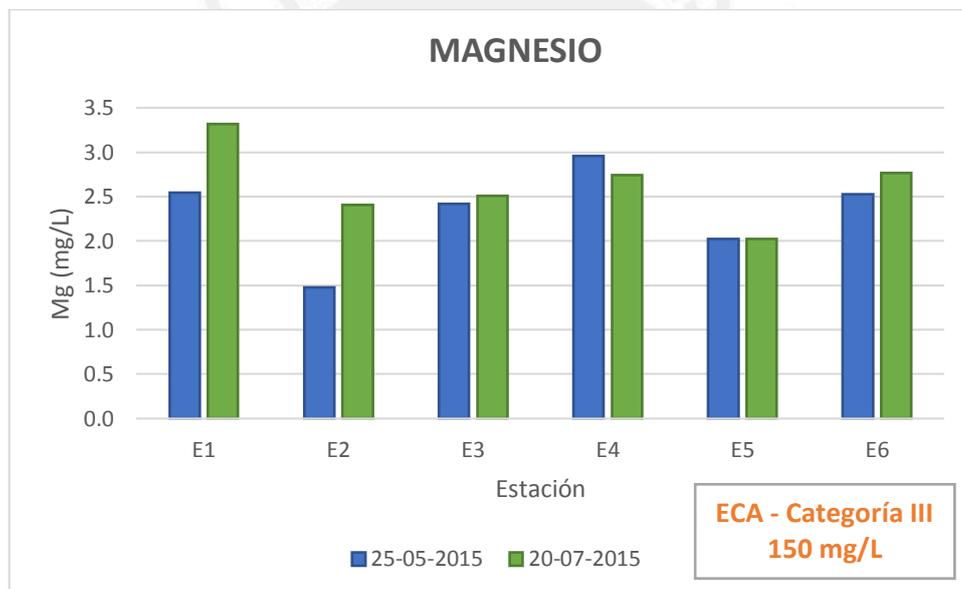


Figura 41. Gráfico de magnesio correspondiente a las dos campañas de muestreo.

Las Figura 42 y 41 muestran los resultados del análisis de hierro y aluminio en las seis estaciones de muestreo. El valor máximo de concentración se obtuvo en la estación E2, en la segunda campaña, que resultó de 1,005 para el hierro y 0,936 para el aluminio. Esto puede deberse al incremento de los STS en dicho período y a una disminución del pH en este punto lo cual puede generar una erosión más agresiva en los terrenos que recorre y con ello arrastrar una mayor cantidad de partículas suspendidas que pueden contener a estos metales en su composición. Los STS tienen correlación con ambos metales de 0,778 para el hierro y 0,814 para el aluminio [40].

En las estaciones E5 y E6 se observan variaciones apreciables con respecto a las estaciones E1, E3 y E4, en el contenido de hierro y aluminio. La presencia de rocas en la trayectoria de las aguas en las estaciones E5 y E6 genera turbulencia las cuales ocasionan el levantamiento de sedimentos tales como feldspatos y piroxenos, los cuales son ricos en aluminio y hierro [40].

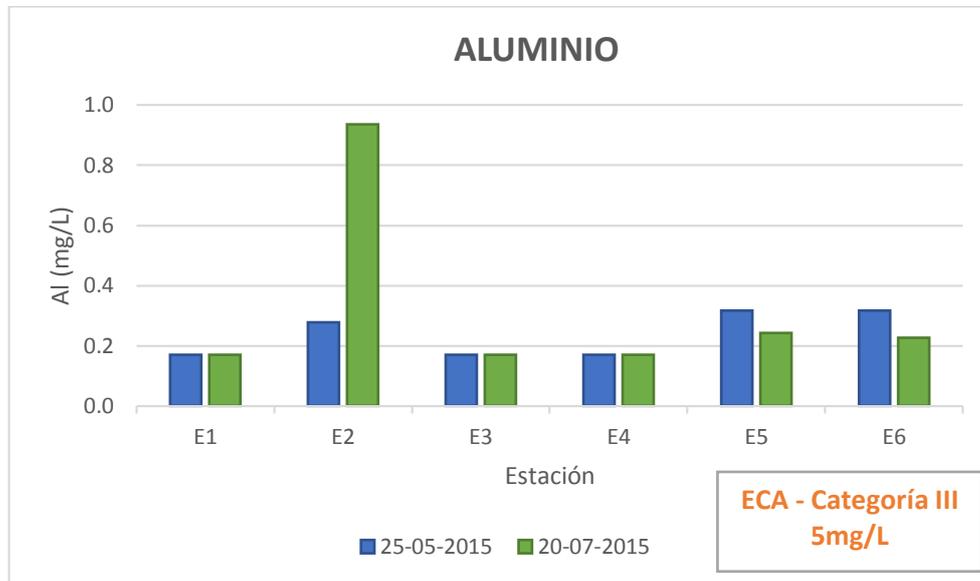


Figura 42. Gráfico de aluminio correspondiente a las dos campañas de muestreo.

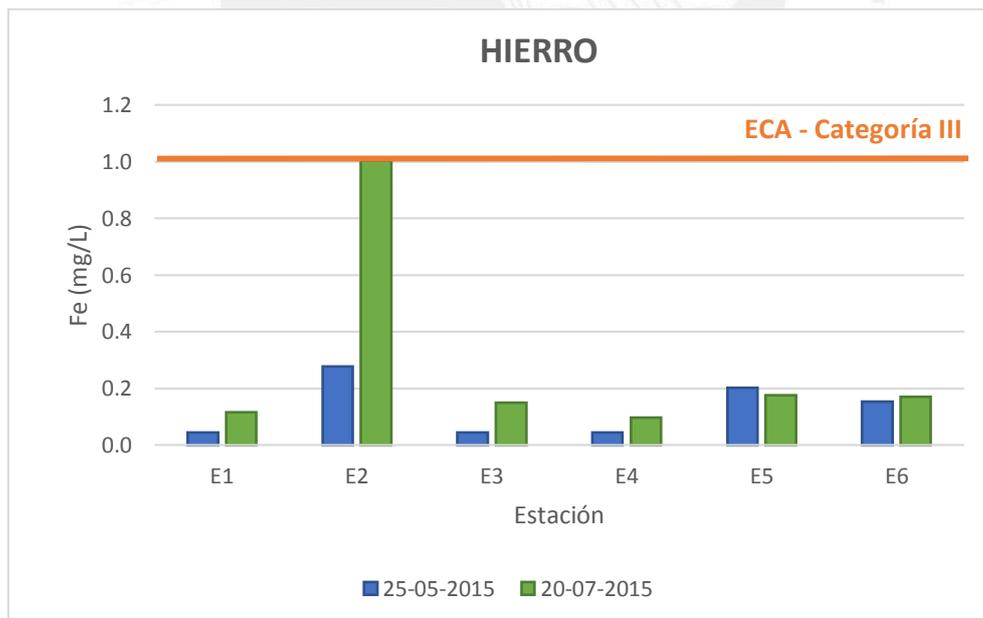


Figura 43. Gráfico de hierro correspondiente a las dos campañas de muestreo.

Las concentraciones de plomo en el agua del río Caca en la primera campaña están por debajo del LOD mientras que en la segunda campaña los valores superan ligeramente el límite de detección (Figura 44), las cuales tuvieron como valor máximo

de 0,020 mg/L muy por debajo de los valores establecidos por el ECA para agua – Categoría III (0,05 mg/L). Los valores de las concentraciones de cobre, cinc y cadmio se encontraron por debajo del LOD del método utilizado, en las dos campañas de muestreo lo cual indicaría que su presencia, de haberla, únicamente estaría relacionado con la geología de la zona. Estos resultados obtenidos descartarían la hipótesis de una posible contaminación del río Caca por actividades mineras existentes en la zona.

En todas las estaciones de muestreo las concentraciones de sodio, calcio, magnesio, aluminio, hierro y plomo se encuentran por debajo de los valores límites del ECA para agua – Categoría III, a excepción de la concentración de hierro en la estación E2 en la segunda campaña que superó ligeramente la concentración de 1 mg/L el cual es el valor límite de hierro en el ECA para agua – Categoría III.

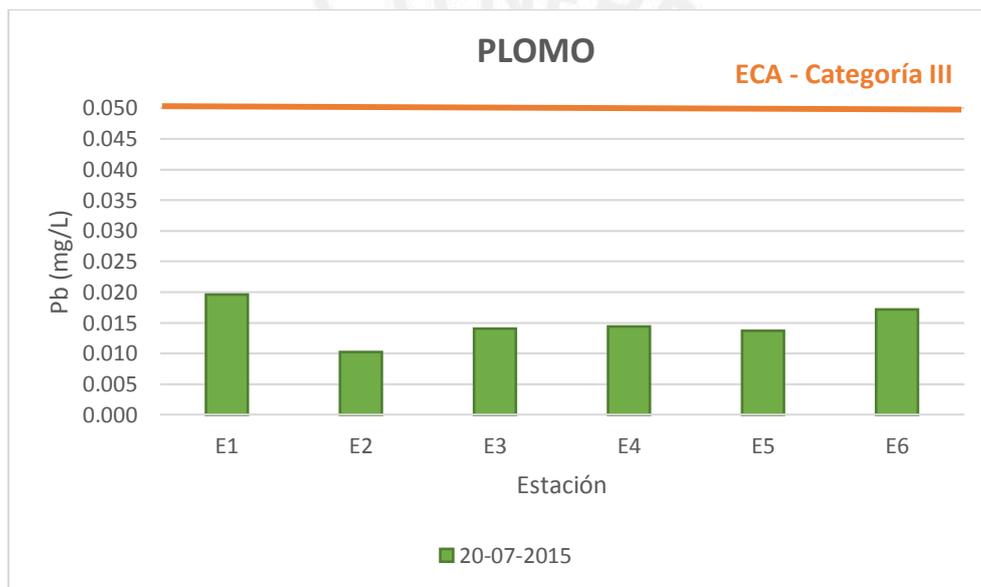


Figura 44. Gráfico de plomo correspondiente a la segunda campaña de muestreo.

6 CONCLUSIONES

- En el área de estudio se desarrollan actividades que afectan el ambiente, tales como vertimiento al río de aguas residuales domésticas sin tratamiento y residuos de las actividades agrícolas, eventualmente de actividad minera en la laguna Huarmicocha que pertenece al distrito de Caca y da origen al río del mismo nombre.
- En el presente estudio, los parámetros fisicoquímicos seleccionados fueron los adecuados dado que brindaron información para la caracterización del agua del río Caca, las cuales son aguas básicas que tienen a la neutralidad, con bajo contenido de iones disueltos, bien oxigenadas, con un bajo contenido de sólidos suspendidos y materia orgánica. Además dicha información permitió descartar una probable contaminación debido a actividades mineras que se realizan en el distrito de Caca. También se puede concluir que las actividades desarrolladas por los pobladores no influyen de forma muy significativa en la calidad del agua del río Caca. Finalmente los parámetros que brindaron mayor información sobre la calidad del río Caca fueron CE, pH, caudal, OD, STS, fosfatos y Fe.
- Se diseñó el plan de monitoreo de aguas más adecuado para la subcuenca hidrográfica del río Caca consistente en una visita preliminar y dos campañas de muestreo realizadas en mayo durante el periodo de alto caudal y en julio durante el periodo de bajo caudal, y estableciéndose seis puntos de muestreo teniendo en cuenta las fuentes de contaminación, confluencia de ríos y su geología.
- La cuantificación de los parámetros analíticos se realizó utilizando métodos estandarizados internacionalmente, haciendo uso de técnicas volumétricas, gravimétricas e instrumentales como la espectroscopía UV-Visible y espectroscopía de absorción atómica (AAS). La cuantificación implicó uso de cuadruplicados, cálculo del límite de detección, cuantificación y exactitud del método. Los resultados obtenidos mostraron que todos los parámetros cumplen con los requisitos para aguas de riego de vegetales y bebidas de animales según el ECA para agua – Categoría III. Por lo tanto, el agua del río Caca es apta para este uso. Adicionalmente, del análisis realizado se concluye que el río Lincha tiene una mayor influencia en las características de la calidad del agua del río Caca debido a tiene un caudal mucho mayor que la del río Paluche, el cual presentó algunos parámetros mayores al ECA para agua – Categoría III que no afectaron la calidad del río Caca tales como pH de 6,03; STS de 26,4 mg/L, fosfatos de 1,052 mg/L y Fe de 1,005 mg/L registrados en la segunda campaña.

7 RECOMENDACIONES

- Se recomienda hacer un seguimiento en el tiempo de calidad de las aguas del río Caca, para los parámetros que brindaron mayor información, los cuales fueron CE, pH, caudal, OD, STS, fosfatos y Fe, en las estaciones E1, E2 y E6 (dado que el características del río Caca no tuvo variaciones significativas desde su formación hasta su desembocadura de sus aguas al río Cañete).
- Se recomienda hacer un estudio más detallado de la calidad del agua del río Paluche, caracterizar el área para identificar las fuentes de contaminación y realizar un levantamiento geográfico.



8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GOVERNMENT N. Office of Environment & Heritage [Internet]. 2015 [cited 2015 Nov 5]. Available from: <http://www.environment.nsw.gov.au/water/waterqual.htm>
2. National Marine Sanctuaries. Water quality [Internet]. 2011 [cited 2015 Nov 6]. Available from: <http://floridakeys.noaa.gov/ocean/waterquality.html>
3. Abtahi M, Golchinpour N, Yaghmaeian K, Rafiee M, Jahangiri-rad M, Keyani A, et al. A modified drinking water quality index (DWQI) for assessing drinking source water quality in rural communities of Khuzestan Province, Iran. *Ecol Indic.* 2015;53:283–91.
4. Awang H, Daud Z, Hatta MZM. Hydrology Properties and Water Quality Assessment of the Sembrong Dam, Johor, Malaysia. *Procedia - Soc Behav Sci.* 2015;195:2868–73.
5. Kadiri M, Ahmadian R, Bockelmann-Evans B, Rauen W, Falconer R. A review of the potential water quality impacts of tidal renewable energy systems. *Renew Sustain Energy Rev.* 2012;16(1):329–41.
6. Cross K, Latorre C. Which Water for Which Use? Exploring Water Quality Instruments in the Context of a Changing Climate. *Aquat Procedia.* 2015;5:104–10.
7. Kazi TG, Arain MB, Jamali MK, Jalbani N, Afridi HI, Sarfraz RA, et al. Assessment of water quality of polluted lake using multivariate statistical techniques: A case study. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2009;72(2):301–9.
8. Lobato TC, Hauser-Davis RA, Oliveira TF, Silveira AM, Silva HAN, Tavares MRM, et al. Construction of a novel water quality index and quality indicator for reservoir water quality evaluation: A case study in the Amazon region. *J Hydrol.* 2015;522:674–83.
9. Singh KP, Malik A, Mohan D, Sinha S. Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India)—a case study. *Water Res.* 2004;38(18):3980–92.
10. Wang Y, Wilson JM, VanBriesen JM. The effect of sampling strategies on assessment of water quality criteria attainment. *J Environ Manage.* 2015;154:33–9.
11. Sierra C. *Calidad del Agua - Evaluación y Diagnostico.* 1a Ed. Medellin: U; 2011, pp 47-69.
12. Presidente de la República. Decreto Supremo N 023-2009-MINAM. Aprueban disposiciones para la implementación de los estándares nacionales de calidad ambiental (ECA) para agua. *Diario oficial El peruano*, numero 408223; 2009.
13. Reyes W. *Historia de los pueblos de Yauyos.* 1a ed. Lima: R&R; 2002, pp 118-122

14. INEI. Mapa de Pobreza Provincial y Distrital 2009 - El enfoque de la pobreza monetaria. 1a Ed. Lima: OTA-INEI; 2010.
15. Jefe Autoridad Nacional del agua. Resolución Jefatural N° 202-2010-ANA. Clasificación de cuerpos de agua superficiales y marino-costeros. 2010.
16. MINAGRI. Diagnóstico de la calidad de la vertiente del pacífico [Internet]. 1996 [cited 2015 Feb 23]. Available from: <http://cid.ana.gob.pe/ana/es/documents/diagn%C3%B3stico-de-la-calidad-del-agua-de-la-vertiente-del-pac%C3%ADfico>
17. ANA. Evaluación y Ordenamiento de los Recursos Hídricos de la Cuenca del río Cañete [Internet]. Lima; 2000 p. 244. Available from: http://www.ana.gob.pe/media/296537/estudio_hidrologico_canete.pdf
18. MINSA. Evaluación del río cañete y tributarios principales [Internet]. 2008 [cited 2015 Feb 23]. Available from: http://www.digesa.minsa.gob.pe/depa/rios/2008/Canete_2008.pdf
19. MINSA. Río cañete 2007 [Internet]. 2007 [cited 2015 Feb 8]. Available from: http://www.digesa.minsa.gob.pe/depa/rios/2007/cañete_2007.pdf
20. SENAMHI. Monitoreo de la calidad del agua de los ríos en el Perú [Internet]. 2007 [cited 2015 Feb 23]. Available from: http://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CB0QFjAA&url=http://www.senamhi.gob.pe/main_down.php?ub=est&id=hidro_monCalAgua_peru08&ei=jobrVOi6B8GaNvzigEA&usg=AFQjCNGXB6Wms9HQR01QnWuMDYc1gqfpOQ&sig2=5Y
21. INEI. Censos Nacionales 2007: XI de población y VI de vivienda - Perfil sociodemográfico de la Región Lima. 1a Ed. Lima: OTA-INEI; 2009.
22. Vivas J, Ocsa Z. Caca tierra de hombres valientes. 1a ed. Lima; 2010. pp 8 - 30.
23. SENAMHI. Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología del Perú - Senamhi [Internet]. [cited 2015 Apr 23]. Available from: <http://www.senamhi.gob.pe/>
24. INGEMMET. Estudio Geodinámico de la Cuenca del Río Cañete [Internet]. Lima, Perú; 1985 [cited 2015 May 1] p. 186. Available from: <http://es.calameo.com/read/000820129771722660c3c>
25. Tarbuck E, Frederick L. Ciencias de la Tierra - Una introducción a la geología física. 8va Ed. Madrid, PEARSON-Prentice Hall; 2005, pp 96-118.
26. Yauyos al día [Internet]. Mapa Yauyos. 2013 [cited 2015 Nov 18]. Available from: <http://yauyos-aldia.blogspot.pe/2013/02/por-fin-reconocen-como-persona-juridica.html>
27. INEI. Instituto Nacional de Estadística e Informática [Internet]. POBLACIÓN TOTAL, POR GRUPOS DE EDAD. [cited 2015 Oct 14]. Available from: <http://censos.inei.gob.pe/cpv2007/tabulados/#>

28. INGEMMET. GEOCATMIN - Sistema Geologico Castral Minero [Internet]. [cited 2015 Oct 16]. Available from: <http://geocatmin.ingemmet.gob.pe/geocatmin/>
29. Quevauviller P, Thompson C. Analytical Methods for Drinking Water : Advances in Sampling and Analysis. 1a Ed. Chichester, London, John Wiley & Sons; 2006, pp 16.
30. Tebbutt T. Principles of Water Quality Control. 5ta Ed. London, Butterworth Heinemann; 1998, pp 1.
31. Universidad Nacional de Colombia. La calidad del agua y su control [Internet]. 2015 [cited 2015 Oct 5]. Available from: http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/sedes/manizales/4080004/contenido/Capitulo_7/Pages/calidad_agua.htm
32. Masters G, Ela W. Introduccion a la ingeniería medioambiental. 3er Ed. Madrid : PEARSON-Prentice Hall; 2008, pp 191-192.
33. Hillel N, Geyer S, Licha T, Khayat S, Laronne JB, Siebert C. Water quality and discharge of the Lower Jordan River. J Hydrol. 2015;527:1096–105.
34. Presidente de la República. Decreto Supremo N 002-2008-MINAM. Aprueban los Estándares Nacionales de Calidad Ambiental para Aire. Diario oficial El peruano, numero 25924; 2010.
35. EPA. United States Environmental Protection Agency [Internet]. Drinking Water Contaminants. 2014 [cited 2015 Nov 12]. Available from: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/>
36. United States Department of Agriculture. Soil Quality Indicator Sheets the Natural Resources Conservation Service [Internet]. [cited 2015 Aug 11]. Available from: <http://www.nrcs.usda.gov/wps/portal/nrcs/detail/soils/health/assessment/?cid=stelprdb1237387>
37. Ayers R, Westcot D. Water quality for agriculture [Internet]. Food and Agriculture Organization. California, EEUU; 1994 [cited 2015 Oct 25]. Available from: <http://www.fao.org/DOCRp/003/T0234e/T0234E00.htm#pre>
38. Kenneth M, Vigil P. Clean Water : An Introduction to Water Quality and Water Pollution Control. 2da Ed. Oregon State University Press Corvallis; 2003. pp 23-40
39. Ritter J. Water Quality. 4ta Ed. American Water Works Association; 2010, pp 123-143.
40. Marín R. Fisicoquímica y microbiología de los medios acuáticos. 1ra Ed. Madrid, Diaz de Santos; 2003, pp 1-70.
41. Manahan S. Environmental chemistry. 7th ed, Florida, Lewis; 2000, pp 72-108.
42. Gonzáles M, Orozco C, Pérez A. Contaminación ambiental: Una visión desde la química. 2da ed. Madrid, Paraninfo; 2011, pp 31-86.

43. Boyd C. water Quality An Introduction. 1er Ed, Kluwer Academic Publishers; 2000,pp 105 -129.
44. Baird C, Cann M. Environmental Chemistry. 5ta Ed. NewYork: W.H.Freeman and Company; 2012, pp 407-450.
45. EPA. United States Environmental Protection Agency [Internet]. Water:Monitoring & Assessment ,conductividad. [cited 2015 Oct 26]. Available from: <http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms59.cfm>
46. Romero J. Calidad del Agua. 2da Ed. Mexico, Alfaomega; 1999, pp 61-147.
47. EPA. United States Environmental Protection Agency [Internet]. Water: Monitoring & Assessment, total solids. [cited 2015 Nov 1]. Available from: <http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms58.cfm>
48. Jimenez B. La contaminación ambiental en México [Internet]. 1er Ed. Mexico: Limusa; 2001. Available from: [https://books.google.com.pe/books?id=8MVxlyJGokIC&pg=PA127&dq=s%C3%B3lidos+disueltos&hl=es-419&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=s%C3%B3lidos disueltos&f=false](https://books.google.com.pe/books?id=8MVxlyJGokIC&pg=PA127&dq=s%C3%B3lidos+disueltos&hl=es-419&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=s%C3%B3lidos%20disueltos&f=false)
49. Rodriguez JM, Marín R. Fisicoquímica de aguas. 1er Ed. Madrid , Diaz de Santos; 1999. pp 230-265.
50. Marín R. Analisis de Aguas y Ensayos de Tratamiento : Principios y Aplicaciones. 1ra Ed. Barcelona: Gestió i Promoció; 1995, pp 442-446.
51. Ramos R, Sepúlveda R. El agua en el medio ambiente. 1er ed. PYV, editor. California, EEUU; 2003, pp 213.
52. Nolet L,Gelder. Handbook of Water Analysis. 3ra Ed. CRC Press; 2014, pp 965.
53. Lenntech B.V. Lenntech [Internet]. Water Treatment. 2015 [cited 2015 Nov 14]. Available from: <http://www.lenntech.com/sulfates.htm>
54. Ministry of Environment. British Columbia [Internet]. Water Quality. 2000 [cited 2015 Nov 17]. Available from: <http://www.env.gov.bc.ca/wat/wq/BCguidelines/sulphate/sulphate.html>
55. EPA. Water Quality Criteria [Internet]. 1997 p. 25. Available from: <http://pubs.usgs.gov/wri/wri014194/pdf/section-3.pdf>
56. Universidad Complutense de Madrid. Atlas de Rocas Igneas [Internet]. [cited 2015 May 3]. Available from: <https://petroignea.wordpress.com/tiposrocosos/afloramientos-en-rocas-plutonicas/>
57. Instituto Geologico Minero y Metalurgico. MAPA GEOLÓGICO DEL CUADRANGULO DE TUPE-Hoja 26-I [Internet]. 1983 [cited 2015 Feb 10]. p. 1. Available from: <http://es.calameo.com/read/000820129f241fd10e285>

58. ANA. Protocolo de Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hidricos [Internet]. [cited 2015 Feb 28]. Available from: http://www.gwp.org/Global/GWP-SAm_Files/Publicaciones/Varios/2011-PROTOCOLO-ANAPeru.pdf
59. ANA. Protocolo Nacional de Monitoreo de la Calidad en Cuerpos Naturales de Agua Superficial [Internet]. Lima; 2011 [cited 2015 Jan 6] p. 42 pg. Available from: http://www.infoandina.org/sites/default/files/publication/files/doc_protocolo_nacional_de_monitoreo_de_la_calidad_en_cuerpos_naturales_de_agua_superficial.jpg.pdf
60. APHA-AWWA-WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater. Ed 20 ma. NewYork: Water Pollution Control Federation; 1999.
61. EPA. Method 375.4: sulfate by turbidity. In: Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. 1983.
62. Skoog D, Holler J, Crouch S. Principios de Análisis Instrumental. 6ta Ed. Mexico: CENGAGE Learning; 2008, pp 131-159.
63. Figueruelo J, Marino M. Química Física del ambiente y de los procesos medio ambientlaes. 1er Ed. Barcelona, Editorial Reverté; 2004, pp 565.
64. Gibbs. The Geochemistry of the amazon River System, The factor that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. Geol Soc Am Bull. 1967;78(10):1203–32.