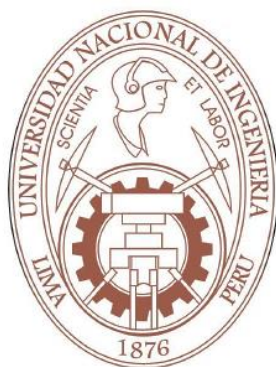


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA**



**INFORME DE SUFICIENCIA  
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE  
LICENCIADO EN QUÍMICA**

**TITULADO:**

**“DETERMINACIÓN DE LOS PRINCIPALES NUTRIENTES  
EN UNA ESTACIÓN MARINA”**

**PRESENTADO POR:**

**BACH. NELIDA PILAR CARRASCO TURÍN**

**ASESOR:**

**LIC. PATRICIA LÓPEZ PINO**

**LIMA - PERÚ  
2003**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Instituto del Mar del Perú IMARPE, por la oportunidad de laborar por más de cinco años en sus laboratorios de oceanografía química y contaminación marina; y por los conocimientos y experiencias vividas durante el desarrollo de las diferentes prospecciones realizadas.

A los Ing. Octavio Morón, Ing. Jesús Ledesma e Ing. Alberto Lorenzo por el apoyo permanente durante mi estancia en el Instituto y aún en la actualidad, fortaleciendo lazos de amistad.

A la MSc. Ruth Calienes, quien fuera asesora de la Dirección de Oceanografía Química, con quien tuve la oportunidad de trabajar directamente por más de un año, logrando los mayores conocimientos durante este tiempo. Asimismo, a todas las personas con las que compartí gratos momentos en IMARPE.

De manera muy especial, el agradecimiento a mi asesora Lic. Patricia López, por la paciencia y dedicación que ha tenido desde el primer momento en que se inició este trabajo, hasta su culminación.

## **DEDICATORIA**

Este trabajo lo dedico a mis padres por todo el esfuerzo y sacrificio que siempre han hecho para lograr que sus hijos sean profesionales, a mis hermanos y sobrinos por el apoyo desinteresado que me ofrecieron en todo momento y, a mi hija Karina por ser el diario impulso para seguir adelante.

## Resumen

El presente informe de suficiencia muestra en forma detallada la metodología para determinar cuantitativamente los principales nutrientes marinos, los cuales son esenciales para la vida y productividad en el mar. Se describe principalmente la que fue dada por Strickland y Parsons en 1968 y es complementada con la última edición de "Methods of Seawater Analysis", Grasshoff (1999). Siendo éstas las que se utilizan actualmente en el Instituto del Mar del Perú, IMARPE, y en los principales laboratorios de Oceanografía Química del mundo.

Adicionalmente se presenta en forma concisa una aplicación de éstas determinaciones, en cuatro puntos del mar peruano frente a la zona costera del Callao, lugar donde se encuentra ubicada la "Estación Fija Callao". Este proyecto multidisciplinario de IMARPE se realiza periódicamente para evaluar las condiciones bio-oceanográficas, mejorando el estudio integrado del afloramiento costero, la predicción oportuna del fenómeno „El Niño“ y su efecto en el ecosistema marino.

## **Abstract**

The present report of sufficiency shows in a detailed way the methodology to determine quantitatively the main marine nutrients, which they are essentials for both the life and productivity of the sea. It's described mainly the methodology given in 1968 by Strickland and Parsons that is complemented with the last edition of Grasshoff (1999): "Methods of Seawater Analysis". Furthermore, this last methodologies are being used nowadays in the "Instituto del Mar del Perú" (IMARPE) and in the main chemical oceanography laboratories around the world.

Additionally, it's presented concisely an application of this determinations, in four points of the peruvian sea in front of the coastal zone from Callao , place where is located the "Estación Fija Callao". This multidisciplinary proyect by the IMARPE has been done periodically in order to evaluate the oceanographic conditions, improving the integrated study of the coastal upwelling, the timely prediction of the fenomeno known as "El Niño" and its effect in the marine ecosystem.

## ÍNDICE

### INTRODUCCIÓN

1	OBJETIVOS .....	12
2	FUNDAMENTO TEÓRICO.....	13
2.1	Nutrientes .....	13
2.1.1	Definición .....	13
2.1.2	Importancia y Utilidad.....	13
2.1.3	Elementos químicos presentes en el agua de mar.....	14
2.2	Fenómenos que ocurren en el mar peruano.....	19
2.2.1	El Niño.....	19
2.2.2	Afloramiento .....	24
2.3	Métodos analíticos para la determinación de nutrientes .....	28
2.3.1	Fosfato Inorgánico Disuelto.....	28
2.3.2	Silicatos.....	32
2.3.3	Nitratos.....	36
2.3.4	Nitritos .....	40
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	43
3.1	Muestreo y Preservación .....	43
3.2	Determinaciones Experimentales .....	45
3.2.1	Fosfatos .....	45
3.2.2	Silicatos.....	50
3.2.3	Nitratos.....	56

3.2.4	Nitritos .....	60
4	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	65
4.1	Estación Fija Callao .....	65
4.2	Los Nutrientes en la Estación Fija Callao .....	68
5	DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	73
5.1	Distribución de nutrientes en la costa peruana .....	73
5.2	Distribución vertical de nutrientes en la Estación Fija Callao.....	76
5.3	Variación de parámetros durante un año El Niño – Estación Fija Callao .....	77
6	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	81
6.1	Conclusiones .....	81
6.2	Recomendaciones .....	82
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	83
8	INDICE DE ANEXOS .....	84

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1 Mezcla reductora para los análisis de fosfatos .....	46
Tabla N° 2 Preparación de estándares para la curva de calibración de fosfatos .....	49
Tabla N° 3 Mezcla reductora para los análisis de silicatos .....	52
Tabla N° 4 Preparación de estándares para la curva de calibración de silicatos .....	55
Tabla N° 5 Preparación de estándares para la calibración de nitritos.....	63
Tabla N° 6 Datos y resultados del muestreo en la Estación Fija Callao el 22 - 08- 2001.....	68



## INDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Situación del mar en condiciones normales.....	19
Fig. 2 Situación del mar en condiciones fenómeno „El Niño“ .....	20
Fig. 3 Ecosistema marino en un año normal y un año El Niño .....	21
Fig. 4 Sistema de Masas de Agua en el Pacífico en un año normal .....	22
Fig. 5 Sistema de Masas de Agua en el Pacífico en un año Niño.....	23
Fig. 6 Esquema del afloramiento en la costa peruana .....	24
Fig. 7 El afloramiento y los subsistemas béntico y pelágico .....	25
Fig. 8 Principales lugares de afloramiento del mundo .....	26
Fig. 9 Principales áreas de afloramiento en la costa peruana .....	27
Fig. 10 Curva de calibración de fosfatos.....	50
Fig. 11 Curva de calibración de silicatos.....	55
Fig. 12 Curva de calibración de nitritos.....	64
Fig. 13 Carta de posiciones de las estaciones de monitoreo, Estación Fija Callao.....	66
Fig. 14 Distribución de a) Temperatura, b) Salinidad y c) Oxígeno.....	70
Fig. 15 Distribución de Nutrientes ( $\mu\text{mol/L}$ ): a) fosfatos, b) silicatos, c) nitritos y d) nitratos. ....	71
Fig. 16 Distribución de Nutrientes ( $\mu\text{mol/L}$ ) en condiciones de afloramiento	72
Fig. 17 Variabilidad de las condiciones oceanográficas, serie de tiempo de la temperatura en la Estación Fija Callao, durante 1994-2002 .....	78

Fig. 18 Variabilidad de las condiciones oceanográficas, serie de tiempo de fosfatos en la Estación Fija Callao durante 1994 y 2002 .....	78
Fig. 19 Gráfico de cajas de fosfatos vs oxígeno disuelto en la Estación Fija Callao entre 1994 y 2002 .....	79

## INTRODUCCIÓN

La Oceanografía Química está relacionada con los océanos y los procesos que ocurren en ellos. Abarca un intervalo de ciencias que incluyen la biología marina, física, química, geografía y geología; se considera interdisciplinaria puesto que, en la solución de un problema particular, es necesario involucrar diversas disciplinas. Dentro de este contexto, la química ocupa una posición central. En el campo de la Oceanografía Física nuestro conocimiento de las masas de agua de los océanos, y sus orígenes, se basa ampliamente sobre medidas de los parámetros químicos, tales como la salinidad y el contenido de oxígeno. Determinaciones de los elementos nutrientes esenciales: nitrógeno y fósforo son de gran valor para los biólogos marinos interesados con la fertilidad del mar. En el caso de los geólogos, son también de importancia porque les sirve como guías para la formación de los misteriosos nódulos de manganeso y nódulos de fosforita que crecen en el piso del océano.

Por otro lado, el hombre está volviendo cada vez más al mar para satisfacer sus necesidades, siendo la pesca y la extracción de minerales las que más destacan. Especialmente en las naciones en vías de desarrollo como el Perú, donde la pesca juega un papel importante en la nutrición. Además, desde hace años el mar ha sido fuente de extracción de diferentes elementos químicos, tales como cloruro de sodio, magnesio, potasio, bromo,

debido a los inmensos depósitos de minerales que contiene el lecho marino, y son de importancia económica.

En nuestro caso por la variedad y cantidad de recursos marinos, la segunda actividad de ingreso de divisas a nuestro país, está directamente relacionada al mar, por lo que debemos dedicar nuestra atención para conocer y mejorar la calidad de nuestro mar. Pero también es cierto que el grado de contaminación aumenta como resultado de las actividades humanas, por accidente o como un resultado directo de su uso como depósito de productos de desecho, argumentando que debido al inmenso tamaño del mar, la dilución y degradación bacteriana restaurarían rápidamente cualquier contaminación inofensiva. Con frecuencia, los niveles nocivos de contaminación tienen graves efectos tanto en los cuerpos de agua que tienen un intercambio limitado con el mar, por ejemplo estuarios, como en aguas costeras con una circulación abierta, donde las descargas de efluentes o de petróleo dañan irreversiblemente la ecología marina.

Precisamente, el Instituto del Mar del Perú, IMARPE, es un organismo público descentralizado del sector pesquería, orientado a la investigación científica así como al estudio y conocimiento del mar peruano y sus recursos, para asesorar al Estado en la toma de decisiones con respecto al uso racional de los recursos pesqueros y la conservación del ambiente marino. En este Informe se presenta la experiencia laboral de varios años como profesional en este Instituto.

## 1 OBJETIVOS

1. Brindar información sobre los métodos analíticos utilizados en la determinación cuantitativa de los principales nutrientes en el agua de mar: fosfatos, silicatos, nitratos y nitritos.
2. Destacar la importancia de la determinación de nutrientes en el agua de mar, basada en su concentración a través de diferentes épocas relacionadas con los fenómenos: El Niño y el afloramiento, en la Estación Fija Callao.

## 2 FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1 Nutrientes

#### 2.1.1 Definición

Así como las plantas terrestres, el fitoplancton marino requiere de ciertos elementos traza para su óptimo crecimiento. Los más importantes micronutrientes son el nitrógeno y el fósforo, los cuales pueden ser tomados del agua, pero su ausencia puede inhibir el crecimiento en ellos. Los tipos de organismos que tienen frústulas de silíceo (ejemplo las diatomeas), también requieren un suministro de silíceo, y un florecimiento de éstas especies puede reducir apreciablemente el contenido de silíceo en el agua.

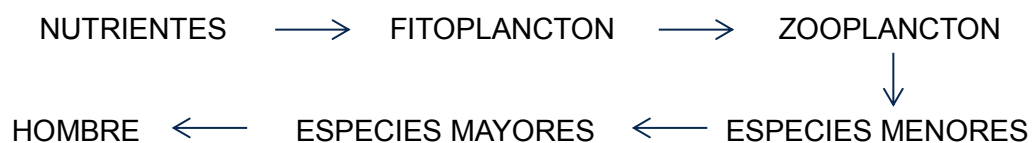
Los constituyentes inorgánicos de aguas marinas íntimamente involucrados en los procesos biológicos son: el agua misma, oxígeno, carbonato, silicato, fósforo y nitrógeno.

#### 2.1.2 Importancia y Utilidad

Los nutrientes, tales como los fosfatos, silicatos y nitratos, generalmente aumentan con la profundidad, ya que en la capa de mezcla (relativamente superficial), los nutrientes son aprovechados por la fotosíntesis y el crecimiento del fitoplancton, y el abastecimiento de altas concentraciones desde abajo está limitado por la gran estabilidad que se presenta inmediatamente debajo de la capa superficial, en la picnoclina (capa de cambio brusco de densidad). (1, 2, 8)

En el ecosistema marino constituyen los nutrientes el primer eslabón de la cadena trófica como se puede ver en el siguiente esquema:

*Esquema de la Cadena Trófica:*



Si algún componente de la cadena trófica se modifica natural o artificialmente, todos los otros componentes son afectados.

### 2.1.3 Elementos químicos presentes en el agua de mar

Cloro. Se encuentra como ión cloruro, es el más abundante en cantidades superiores al 55% por peso de material disuelto. Se determina siempre junto con los otros halógenos en la determinación de clorinidad. El bromuro y el fluoruro se calculan y reportan como clorinidad en ésta determinación. La clorinidad es de gran importancia, ya que sirve de base en los cálculos de salinidad y densidad.

Sodio. Es el catión más abundante en el agua de mar; se determina raramente, debido a dificultades técnicas que se presentan en la cuantificación de metales alcalinos, la relación promedio con respecto a la clorinidad es de 0,5556, esta relación varía cerca de las costas y en las desembocaduras de los ríos principalmente.

Magnesio. Está contenido en el agua de mar en una relación muy uniforme con la clorinidad.

Azufre. Está presente como ion sulfato y se determina por precipitación como sulfato de bario, también se encuentra como sulfuro en ciertas partes del mar, principalmente en el fondo donde hay materia orgánica en descomposición. En la desembocadura de los ríos es más abundante el sulfato.

Calcio. Está en mucho menor concentración que el sodio o magnesio, pero su distribución en el océano se ha estudiado bastante, dada su importancia como constituyente principal de ciertos esqueletos como sedimentos marinos. Los compuestos de calcio constantemente se han depositado en el fondo, pero a pesar de esto nunca disminuye su concentración debido a que el agua de los ríos repone la cantidad que deposita. La relación calcio-cloruro varía de las costas y en las desembocaduras de los ríos, pero tiene una variación vertical atribuible a la actividad fotosintética de las capas superiores del mar. Para la comprensión del ciclo del calcio es necesario conocer su solubilidad y los factores que controlan la precipitación. El calcio se determina junto con el estroncio y la relación entre uno y otro es de 0,0214.

Potasio. Es el catión que ocupa el cuarto lugar en abundancia, raramente se determina sólo, pero guarda una relación casi constante con la clorinidad, aunque ciertas algas hacen variar esta concentración de potasio. La formación de compuestos arcillosos baja la cantidad de potasio en el mar.



Bromo. Presente como bromuro en una relación muy constante con el cloro.

Boro. Se encuentra en el agua de mar en concentraciones sorprendentemente altas en relación constante con la clorinidad. Aparentemente está presente como ácido bórico sin disociar; la cantidad de boro es importante porque influye en el equilibrio de los carbonatos, también es concentrado por ciertos organismos marinos.

Sílice. Es importante por ser utilizado por las diatomeas como constituyente de su esqueleto, su concentración en el agua varía bastante. Aunque su concentración varía con la profundidad, ya que en aguas superficiales es fijado por algunos organismos fitoplanctónicos, se encuentra la sílice en forma soluble e insoluble; en forma coloidal y en solución; las aguas de los ríos contienen ambas formas de sílice en cantidad abundante; las tierras de diatomeas y radiolarios son los esqueletos de organismos que fijaron la sílice en las aguas superficiales y a su muerte se depositaron en el fondo. La sílice disuelta se determina colorimétricamente.

Flúor. Está presente en el agua de mar en menos de 1 mg/L como fluoruro, en relación constante con la clorinidad. Se conoce poco el papel que desempeña en la composición del agua de mar.

Nitrógeno. Se presenta en varias formas combinadas y como elemento gaseoso, como ion combinado con materia orgánica disuelta y en los organismos vivos. Se presenta como nitrato, nitrito y amonio. En observaciones de rutina, sólo interesa el nitrógeno en forma inorgánica y se determina colorimétricamente. La distribución de nitrato en el océano se

estudia por su relación con respecto a la producción del fitoplancton, ya que es un factor limitante de ésta producción cuando se encuentra a bajas concentraciones.

Aluminio. Está presente en el agua de mar en muy pequeñas cantidades; las partículas coloidales arrastradas por los ríos son fuentes de aluminio. La concentración varía de 0,16 y 1,8 mg/L.

Litio. Está presente en una concentración aproximada de 0,014  $\mu\text{mol/L}$ .

Fósforo. Se presenta como iones fosfato; es otro constituyente esencial de los organismos vivos, su concentración puede variar desde cero en la superficie, bajo ciertas condiciones a 3  $\mu\text{mol/L}$  en niveles subsuperficiales. El fósforo fijado por los organismos planctónicos es vuelto al agua de mar por la muerte de ellos o en algunas excreciones. Es proporcionado al mar por los ríos y también se pierde por depósitos en el fondo del mar. El fosfato-fósforo se puede determinar colorimétricamente, se analiza rutinariamente en todas las muestras de agua.

Yodo. Se encuentra como yoduro; desempeña un papel muy importante en la fisiología del hombre y animales terrestres, es concentrado marcadamente por plantas marinas. Por muchos años las algas marinas se han usado como fuente natural de yodo.

Arsénico. Se conoce poco de este elemento, pero se sabe que algunos organismos lo emplean en lugar de fósforo; se halla en concentraciones de 0,15 a 0,30  $\mu\text{mol/L}$ .

Hierro. Es un constituyente esencial de las plantas y también un factor limitante de su producción. Una parte del hierro no está en verdadera solución y puede ser separada del agua por ultrafiltración; se reportan cantidades menores de 0,2 mg/L de hierro como ferroso o férrico; la cantidad total de hierro es aproximadamente 10 veces esa cantidad; la cantidad total de hierro en el plancton es del 16 % del total del agua de mar; las diatomeas son capaces de absorber hierro coloidal; se combina arcillas, por lo que es abundante en los sedimentos marinos. En aguas costeras, el contenido de hierro es más alto que en los océanos.

Manganeso. Se encuentra abundantemente en las plantas, como metal en los nódulos de manganeso particularmente en el océano Pacífico. Se reportan cantidades de 1 a 10 mg/L.

Cobre. La cantidad de cobre presente en el agua de mar probablemente esté entre 0,02 y 0,20  $\mu\text{mol/L}$ . Es constituyente principal de muchos organismos marinos y es considerado como un factor muy importante en el ciclo de los ostiones, ya que se necesitan concentraciones relativamente altas para el desarrollo de la larva.

Elementos Radioactivos. El *radio* se encuentra en cantidades más altas en sedimentos marinos que en rocas ígneas, y su alta concentración es debido a que se va depositando continuamente en el mar. Se han reportado valores de 0,2 y  $3,0 \times 10^{-13} \text{‰}$  en agua de 35 ‰ de salinidad. Algunos organismos concentran el radio en tejidos blandos; en estructuras calcáreas la relación calcio-radio es mayor que en el agua de mar. El *uranio* se encuentra en

cantidades promedio de  $1,5 \times 10^{-4} \text{‰}$ ; las aguas superficiales son pobres en compuestos radioactivos. Algunos investigadores suponen la presencia de *torio*, pero no se ha podido detectar con certeza. (1)

## 2.2 Fenómenos que ocurren en el mar peruano

### 2.2.1 El Niño

En condiciones normales los vientos soplan hacia el oeste a través del Pacífico Tropical, arrastrando las aguas cálidas superficiales hacia el lado oeste del Pacífico y determinando que la superficie del mar quede medio metro mas alta en Indonesia que en el Ecuador.

La temperatura superficial del mar es más alta en el oeste que frente a Sudamérica, debido al afloramiento de aguas frías en el Pacífico oriental, figura 1. (4)

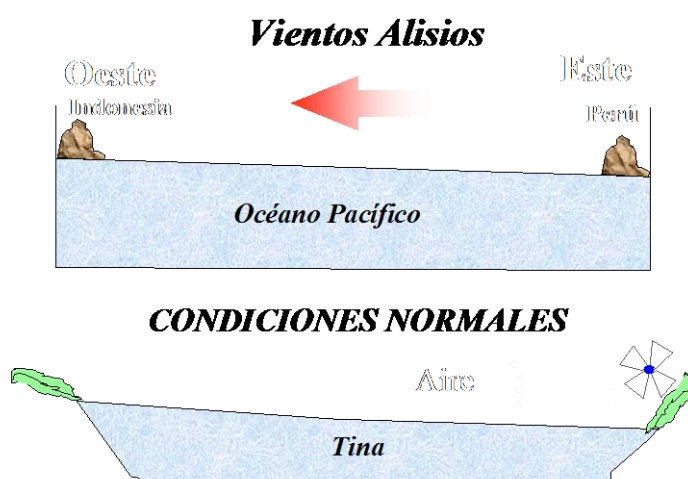


Fig. 1 Situación del mar en condiciones normales

Las condiciones del mar cambian durante la presencia del fenómeno “El Niño”. Durante la fase caliente del ENSO (El Niño Southern Oscillation), por diferencia de presión atmosférica, los vientos colapsan y dejan de soplar, las aguas calientes del Pacífico occidental se desplazan gradualmente hacia el este, alcanzando después de algunos meses la costa sudamericana, afectando de esta manera la circulación global atmosférica, figura 2. Se considera su periodicidad entre 2 y 7 años.

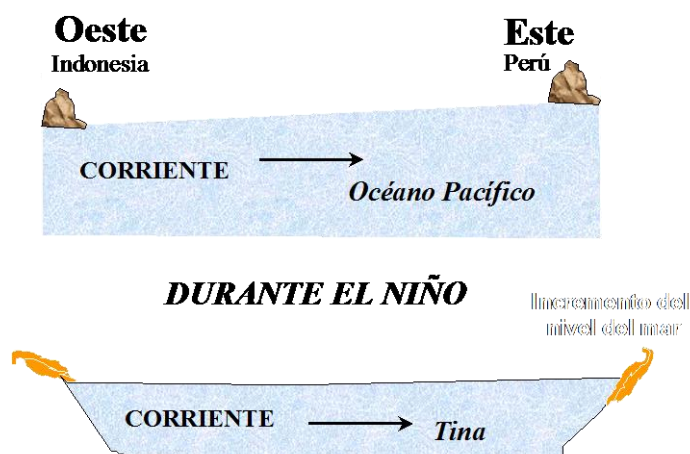


Fig. 2 Situación del mar en condiciones fenómeno „El Niño“

Durante la fase fría del ENSO, la temperatura del mar se enfría y la circulación de los vientos se hace más fuerte, figura 2. (4)

La repercusión de los cambios producidos debido a la variación del clima y especialmente en la superficie del mar, afecta directamente a los seres vivos que viven dentro del mar o se benefician de él.

En el caso del hombre, la pesca disminuye considerablemente en cuanto a ciertas especies de valor económico como la anchoveta, que tienen que

emigrar en busca de las condiciones climáticas propias de su hábitat, y sobre todo en busca de aguas productivas, ricas en nutrientes.

En el caso de otras especies también desaparecen, como por ejemplo las aves que no encuentran alimento en la superficie del mar, debido a que los peces y otras especies se profundizan buscando menor temperatura y mayor alimento, provocando de ésta manera la disminución en la reproducción de los mismos, la migración y la muerte en casos mas extremos. La figura 3 muestra esquemáticamente el fuerte contraste en el ecosistema marino a lo largo de las costas de Perú en un año normal vs. un año El Niño.

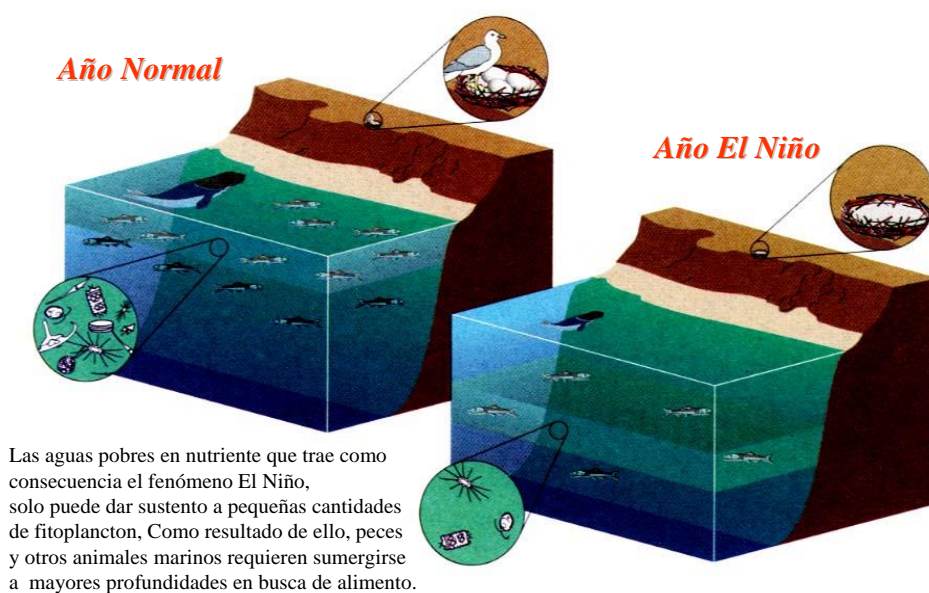


Fig. 3 Ecosistema marino en un año normal y un año El Niño

Para entender mejor porque desaparecen los nutrientes en un año Niño, necesitamos conocer mejor acerca de las masas de agua que tenemos en

nuestro litoral. Estas se caracterizan por tener diferentes valores de salinidad y por la ubicación normal que ellas presentan:

*Aguas Tropicales Superficiales, ATS, con salinidad menor de 33.8 ups.*

*Aguas Ecuatoriales Superficiales, AES, con salinidad menor de 34.8 ups*

*Aguas Subtropicales Superficiales, ASS, con salinidad mayor de 35.1 ups.*

*Aguas Costera Frías, ACF, con salinidad entre 34.8 y 35.1 ups.*

Tanto las ATS y ASS son aguas pobres en nutrientes, mientras que las ACF, son las aguas excepcionalmente ricas en nutrientes por efecto de los afloramientos que veremos en la sección 2.2.2. (8)

Las figuras 4 y 5 comparan los cambios que ocurren en un año normal y un año El Niño respecto a la incursión de masas de agua hacia la costa peruana.

#### SISTEMAS DE CORRIENTES DEL PACIFICO SUDORIENTAL

CONDICION : NORMAL



Fig. 4 Sistema de Masas de Agua en el Pacífico en un año normal

Este notorio desplazamiento mostrado en la figura 5, varía las características de la zona y altera el ecosistema marino peruano, al introducir aguas con otras características como la temperatura, salinidad, concentración de nutrientes, etc.

### SISTEMAS DE CORRIENTES DEL PACIFICO SUDORIENTAL

CONDICION : "EL NIÑO"



Fig. 5 Sistema de Masas de Agua en el Pacífico en un año El Niño



### 2.2.2 Afloramiento

En 1963, Wyrski precisó la definición de afloramiento como un movimiento ascendente, mediante el cual las aguas procedentes de capas subsuperficiales son traídas hasta la superficie del mar y alejadas del área mediante flujos horizontales, figura 6.

El enriquecimiento o disponibilidad de nutrientes en las aguas superficiales se realiza fundamentalmente a través del afloramiento que transporta las aguas subsuperficiales ricas en nutrientes, por lo cual muchos oceanógrafos físicos, químicos y biólogos relacionan al afloramiento con la alta productividad del mar, figura 6. (8)



Fig. 6 Esquema del afloramiento en la costa peruana

Afortunadamente, la zona costera peruana es un lugar interesante para los estudios de afloramiento. La relación de la riqueza productiva de las aguas y la gran abundancia de especies ictiológicas, hacen que las aguas costeras

sean un vivero especial de la fauna marina del Pacífico y de todos los océanos en general.

La figura 7 muestra la interacción océano-atmósfera y el acoplamiento bento-pelágico que ayudan a comprender el sistema de afloramiento costero.

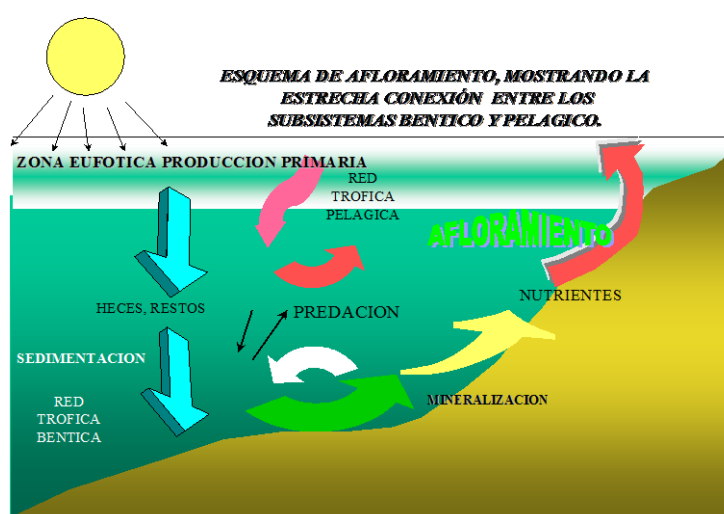


Fig. 7 El afloramiento y los subsistemas béntico y pelágico

En la figura 8 podemos observar que la costa peruana se encuentra dentro de los cinco lugares de afloramiento más importantes del mundo, por lo tanto con alta productividad y debido a esto entre otros factores una vasta variedad en fauna marina. (8)

### PRINCIPALES AREAS DE AFLORAMIENTO DEL MUNDO

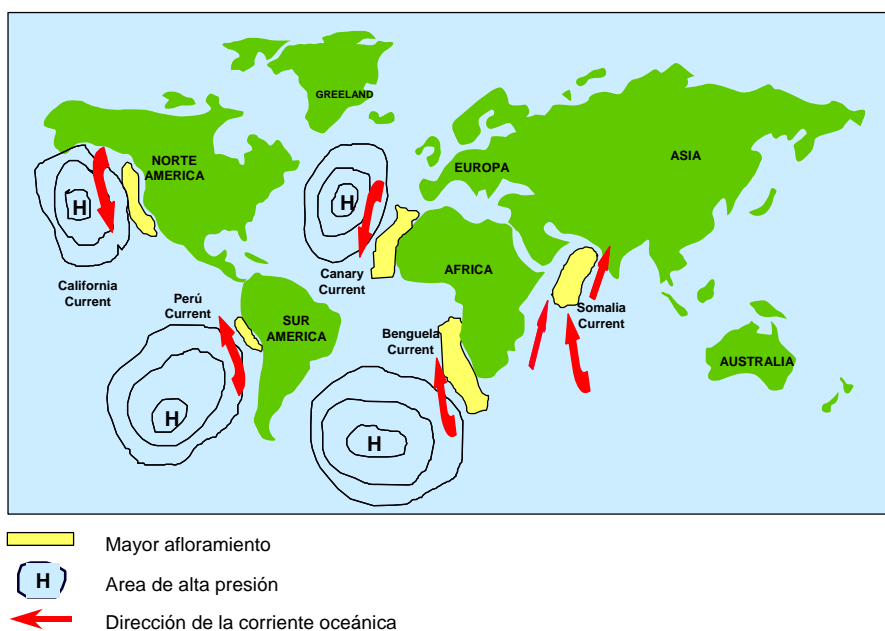


Fig. 8 Principales lugares de afloramiento del mundo

También es importante señalar las áreas de afloramiento más importantes del mar peruano (figura 9), las cuales al estar estrechamente relacionados con la presencia de nutrientes y por lo tanto con la productividad del mar; también se encuentran enlazados con las zonas de la distribución geográfica de la pesquería peruana, ubicándose los mayores lugares de pesca dentro de éstas zonas tan favorecidas. (4)

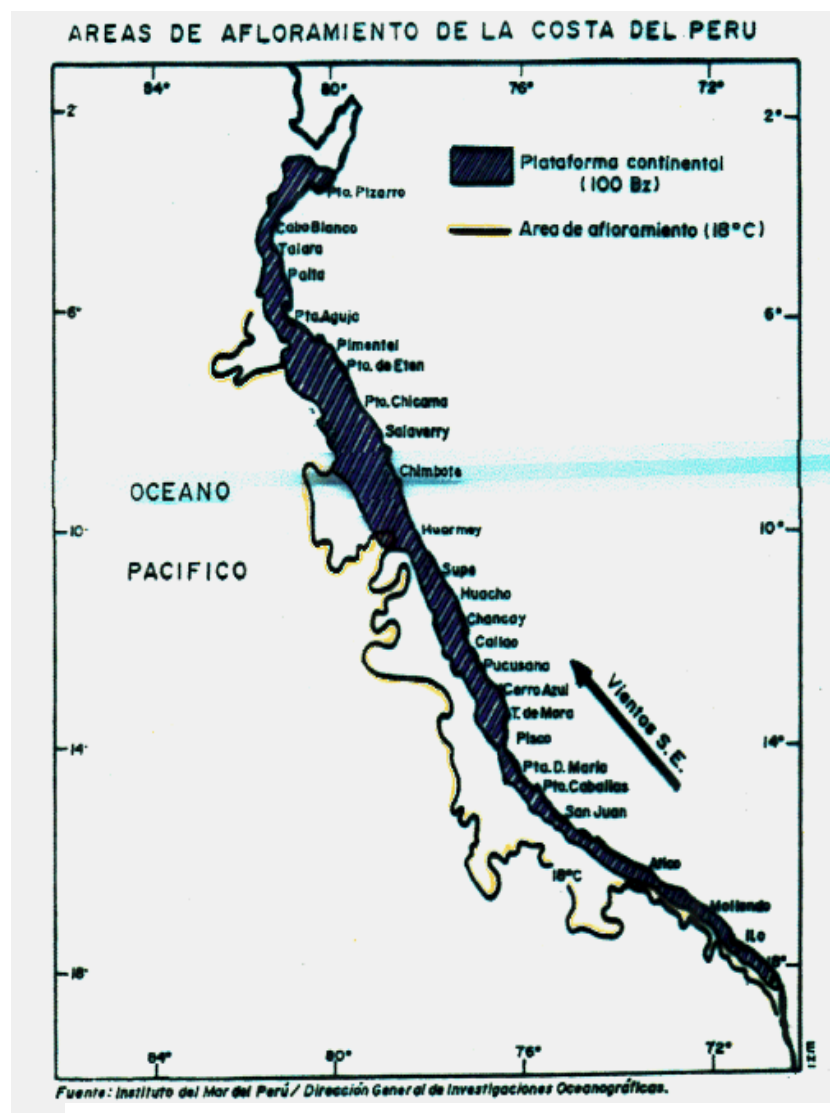


Fig. 9 Principales áreas de afloramiento en la costa peruana

## 2.3 Métodos analíticos para la determinación de nutrientes (2,5,6,7)

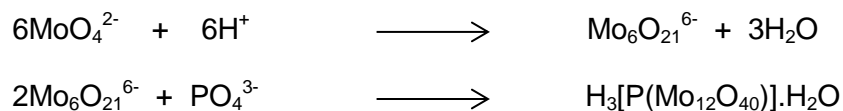
### 2.3.1 Fosfato Inorgánico Disuelto

#### A. Descripción del Método

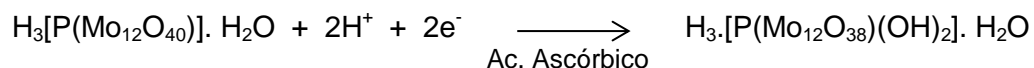
Los métodos analíticos para la determinación de fosfato inorgánico en el agua de mar, se basa en la reacción de Deniges (1920) del fosfato con molibdato en medio ácido para formar 12-molibdofosfórico (un heteropoliácido) y la posterior reducción a un complejo fosfomolibdato de color azul intenso, cuya absorbancia es medida fotométricamente.

Las variaciones desde entonces se han debido a la sustancia reductora utilizada. En 1923, Atkins empleó cloruro de estaño como reductor a temperatura ambiente, debido a la sensibilidad y menor interferencia que otras técnicas probadas. En 1954, Greenfield y Kalber probaron el ácido ascórbico como reductor. Y en 1962, Murphy & Riley incorporan el antimonio trivalente como catalizador, proporcionando un complejo azul que contiene antimonio en la misma proporción que el fósforo. Posteriormente, hubieron pequeñas variaciones en la preparación de soluciones. Siendo el método de Strickland y Parsons (1968), el que se describe a continuación.

El fosfato, es entonces sometido a reacción con el hexamolibdato en medio ácido, formando un complejo de ácido molibdofosfórico, de color amarillo débil. En este complejo heteropoliácido el fósforo se encuentra en una relación de átomos de 1:12 con el molibdeno:



Al agregar el ácido ascórbico al medio, reduce los átomos de molibdeno del ácido 12-molibdofosfórico al estado de oxidación +5, permaneciendo los 10 átomos restantes en el estado +6.



Esto determina la presencia de 2 electrones adicionales por molécula de complejo, los que permanecen deslocalizados, determinando con ello una coloración de azul del heteropoliácido, cuya intensidad es proporcional a la concentración de fosfato y es medida fotométricamente a 880 nm.

## B. Rango

El coeficiente de absorción molar, definido como la absorbancia neta dividida por la longitud de celda en centímetros y multiplicada por la concentración molar en mol/L, es 22700. Esto equivale a decir que la absorbancia neta de 1  $\mu\text{mol/L}$  de fosfato es 0,227 medida en una cubeta de 10 cm. Con un buen espectrofotómetro y bajos blancos puede discriminarse una absorbancia de 0,002, lo que implica que la cantidad más pequeña de fosfato que se puede detectar en forma directa es 0,01  $\mu\text{mol/L}$ . Las absorbancias mantienen la proporcionalidad respecto de la concentración hasta los 28  $\mu\text{mol/L}$ , lo que equivale a una absorbancia neta de aproximadamente 0,630 en una celda

de 1 cm. El rango usual de concentración en el agua de mar es de 0,03 a 5  $\mu\text{mol/L}$ .

#### C. Exactitud y Precisión

El error relativo en la exactitud de la determinación de fosfato es de  $\pm 15\%$  a niveles bajos (0,2  $\mu\text{mol/L}$ ),  $\pm 5\%$  al nivel medio (0,9  $\mu\text{mol/L}$ ) y  $\pm 2\%$  a niveles altos (2,8  $\mu\text{mol/L}$ ). Estos valores son reportados por ICES/SCOR, 1977 y el Seminario de Intercalibración en el Báltico en el mismo año. El 5<sup>th</sup> Ejercicio de Intercomparación ICES confirmó estos resultados en 1995.

#### D. Interferentes

La mayor ventaja del uso del ácido ascórbico como reductor, está en que el complejo fosfomolibdico azul formado es estable por horas y en que las variaciones de salinidad no influyen en la intensidad de color. Sin embargo, existen otros iones que se encuentran en aguas naturales y cuya influencia es considerada. El principal interferente es el silicato, seguido por el arsenato y sulfuro de hidrógeno. De menor importancia son otros iones y compuestos, que no se encuentran en concentración suficiente en agua de mar.

*Silicato* – Un complejo silicomolibdico azul se forma gradualmente durante una permanencia prolongada sin medir. El incremento de color es aproximadamente lineal durante la primera hora, tras lo cual el incremento es pequeño. El efecto interferente del silicato también depende de la acidez

de la reacción, siendo el incremento de color algo menor a 0,2 mol/L. Si el color es medido tras 10 minutos prácticamente no hay interferencia por silicato (cuyas concentraciones en agua de mar son menores a 200  $\mu\text{mol/L}$ ). Y si la medición se efectúa después de media hora, 200  $\mu\text{mol/L}$  de silicato ocasionan un aumento neto de absorbancia igual a 0,003 en una celda de 10 cm, lo cual es todavía prácticamente despreciable.

*Arsenato* – Debido a su habilidad para formar también heteropoliácidos, los iones arsenato producen un color similar al fosfato. Pero, su concentración en el mar es de sólo 0,01 a 0,03  $\mu\text{mol/L}$ , entonces no interfiere seriamente en la determinación de fosfato. El efecto del arsénico puede ser eliminado por reducción a arsenito, utilizando tiosulfato.

*Sulfuro de hidrógeno* – El agua profunda de cuencas estancadas es frecuentemente anóxica, conteniendo cantidades de hasta 600  $\mu\text{mol/L}$  y algunos estuarios de baja salinidad puede exceder los 4 mmol/L. Pero concentraciones de aproximadamente de 60  $\mu\text{mol/L}$  de sulfuro no interfieren con la determinación, para valores de fosfato menores que 12  $\mu\text{mol/L}$ . Además un alto contenido de sulfuro se encuentra generalmente asociado a contenido alto de fosfato, entonces puede eliminarse el efecto del sulfuro por simple dilución de la muestra con agua destilada. Y si la concentración de fosfato fuera tan baja haciendo imposible la dilución, se puede oxidar el sulfuro con agua de bromo al 0,9 %.

*Otros interferentes* – Normalmente no se encuentran otros compuestos en agua de mar que interfieran en la determinación de fosfato. Sin embargo,



aguas con desechos químicos cuyo contenido de cobre exceda los 160  $\mu\text{mol/L}$  ocasiona la disminución del color. También el cromo (VI) en concentración mayor a 40  $\mu\text{mol/L}$  y el cromo (III) cuando sobrepasa 600  $\mu\text{mol/L}$ , interfieren. Pero, puede determinarse el fosfato en presencia de hasta 770  $\mu\text{mol/L}$  de cromo (VI), adicionando los reactivos en orden inverso. Los iones hierro ocasionan el leve aumento de la intensidad de color, siendo alrededor de 1 % para 180  $\mu\text{mol/L}$ . Altas concentraciones de nitrato en aguas de desecho que excedan los 2  $\text{mmol/L}$  puede afectar la determinación de fosfato.

### 2.3.2 Silicatos

#### A. Descripción del Método

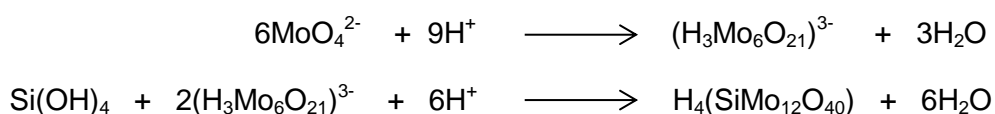
Todos los métodos para la determinación de silicato disuelto en agua de mar tienen como fundamento la formación de un heteropoliácido por reacción del ácido ortosilícico con molibdato en medio ácido, siendo medida la absorbancia de la intensidad de luz resultante.

La determinación espectrofotométrica se realiza sobre el complejo que resulta de la reducción del ácido  $\beta$ -silicomolibdico, (la generación de los isómeros del ácido silicomolibdico depende del pH, siendo  $\beta$ - más estable que  $\alpha$ - a pH menor de 3). En este caso, la máxima absorción se obtiene a 810 nm.

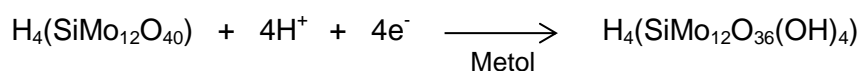
Para obtener la formación del complejo silicomolibdato se han empleado diversos agentes reductores, tanto orgánicos como inorgánicos. Finalmente,

cuando se encontró que el p-metilaminofenol sulfato (metol) presenta gran estabilidad del color formado, fue adoptado por diversos autores. Pero además, Strickland & Parsons (1968) utiliza una mezcla de metol con sulfito de sodio, que presenta mayores ventajas y es descrito posteriormente. También es importante adicionar ácido oxálico para evitar la reducción del exceso de molibdato y eliminar la influencia de fosfato presente en la muestra.

Al tratar la muestra de agua con molibdato en condiciones ácidas, se forma el ácido  $\beta$  -silicomolíbldico a partir de la reacción del ácido molíbldico con el silicato disuelto:



Sólo el ácido silícico y sus dímeros reaccionan con rapidez, por lo que el método no detecta silicatos polimerizados. La interferencia ocasionada por la formación simultánea de los ácidos fosfomolíbldico y arsenomolíbldico es suprimida agregando ácido oxálico, el cual destruye estos dos complejos. El ácido  $\beta$  -silicomolíbldico, de color amarillo, es reducido a un heteropoliácido de color azul con sulfato de p-metilaminofenol (metol):



La intensidad de color azul que resulta de los 4 electrones deslocalizados presentes por molécula de complejo, es proporcional a la concentración inicial de silicato, siendo medido fotométricamente a 810 nm.

#### B. Rango

El coeficiente de absorción molar del heteropoliácido reducido es de 22200 en agua destilada y 19000 en agua oceánica, lo que implica que al estar dadas las concentraciones en  $\mu\text{mol/L}$  y medir con celdas de 1 cm una absorbancia de 1 equivale a una concentración de 45  $\mu\text{mol/L}$ . La absorción molar señalada también equivale a observar una absorbancia neta de 0,222 al medir 1  $\mu\text{mol/L}$  en una cubeta de 10 cm de trayectoria óptica. Si el límite de detección es de 0,010 de absorbancia medida con celda de 10 cm, implica que la concentración más baja de medir con este método es 0,045  $\mu\text{mol/L}$ . Utilizando cubetas de 1 cm se puede determinar directamente concentraciones de hasta 80  $\mu\text{mol/L}$ . Concentraciones mayores, de hasta 150  $\mu\text{mol/L}$  pueden ser determinadas por dilución con agua de mar artificial. La ley de Lambert-Beer es válida hasta 200  $\mu\text{mol/L}$ .

#### C. Exactitud y Precisión

En el 5<sup>th</sup> ICES (ejercicio de intercomparación) 1991, más de 30 laboratorios revelaron que éste método presenta alrededor de  $\pm 10\%$  para bajas y altas concentraciones.

La precisión susceptible de obtener para los diversos rangos de concentración es:

- *Menores de 4,5  $\mu\text{mol/L}$*  :  $\pm 4 \%$
- *entre 4,5 y 45  $\mu\text{mol/L}$*  :  $\pm 2,5 \%$
- *Entre 45 y 80  $\mu\text{mol/L}$*  :  $\pm 4 \%$
- *Entre 80 y 150  $\mu\text{mol/L}$*  :  $\pm 6 \%$

#### D. Interferentes

La presencia de concentraciones de sulfuro mayores que 150  $\mu\text{mol/L}$  en las muestras interfiere en las reacciones. Pero éstas sólo se encuentran en situaciones de anoxia, en este caso se debe oxidar el sulfuro con agua de bromo 0,9 %.

En presencia de ácido oxálico los iones fosfato no interfieren. Metales de transición, tales como Fe, Cu, Co y Ni en altas concentraciones interfieren debido a la absorbancia de sus iones.

En aguas salobres, que abarcan un amplio rango de salinidades, las medidas precisas de silicato deben ser corregidas por un error salino. Para el método descrito se puede usar la siguiente corrección lineal:

$$Si_{\text{corr}} = ((1+0.0045 \cdot (S_s - S_o)) \cdot Si_m)$$

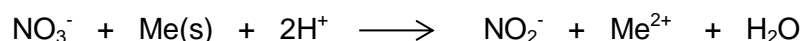
Donde,  $S_s$  y  $S_o$  son las salinidades de la muestra y del agua usada para estándares y blancos, y  $Si_m$  el valor del silicato en la muestra.

### 2.3.3 Nitratos

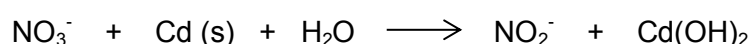
#### A. Descripción del Método

Diferentes métodos para la determinación de nitrato en aguas naturales han sido desarrollados. Muchos de ellos no presentaron la suficiente sensibilidad para la determinación de bajas concentraciones que usualmente se encuentran en aguas superficiales, tenían serias interferencias con otros componentes del agua de mar, eran muy laboriosos y tuvieron serios errores por las condiciones en que se realizaban.

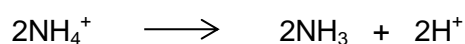
Actualmente se utilizan los métodos de Strickland y Parsons (1968) y Grasshoff (1999), debido a su sencillez, exactitud y facilidad de uso a bordo durante el muestreo. Este método está basado en la reducción de nitrato a nitrito. La reacción inicial que se presenta es:



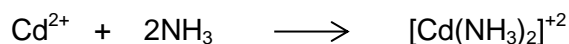
Entonces, el resultado dependerá del metal escogido (Me), de la actividad de su superficie y del pH de la solución. Si es muy ácido, se podría llegar a estados de oxidación más bajos que el nitrito (por ejemplo NO), o en medio alcalino la reducción podría ser sólo parcial. Entonces, se encontró que el metal más apropiado es el cadmio, en forma de limaduras o gránulos:



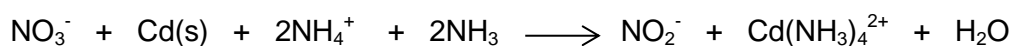
Pero, la formación del precipitado de hidróxido de cadmio tampoco es deseada porque desactiva la columna de reducción, entonces es necesario una solución acomplejante, después de varios ensayos se encontró que el cloruro de amonio es el idóneo, porque además sirve como solución tampón, evitando la variación del pH de la solución.



Formando un complejo diamino con el ion cadmio:



Determinando de ésta manera, que la reacción proceda de acuerdo a la reacción:



Finalmente, luego de la reducción de los nitratos presentes en la muestra, se procede según la metodología para la determinación de nitritos (Sección 2.3.4). La determinación de la cantidad de nitratos es la diferencia de la cantidad de nitritos totales determinados en esta sección menos la cantidad de nitritos iniciales presentes en la muestra de agua marina.

### B. Rango

El coeficiente de absorción molar es aproximadamente 22000, lo que equivale a un absorbancia de 0,220 al medir una muestra con 10  $\mu\text{mol/L}$  en una cubeta de 1 cm de trayectoria óptica, o una muestra con 1  $\mu\text{mol/L}$  en una cubeta de 10 cm de trayectoria óptica. El límite de detección del método usando cubetas de 1 cm esta dado por una absorbancia de 0,010, lo que representa una concentración de 0,5  $\mu\text{mol/L}$ . En caso de concentraciones muy bajas es posible aumentar ligeramente la sensibilidad mediante el uso de cubetas de 10 cm, teniendo en cuenta que los blancos y la solución tampón de cloruro de amonio, deben de estar exentas de nitrato. Las absorbancias obedecen la ley de Lambert-Beer hasta los 50  $\mu\text{mol/L}$ , lo que permite una determinación directa de todo el rango de concentraciones que se encuentra en el agua de mar.

### C. Exactitud y Precisión

La exactitud del método depende de la calidad de la columna reductora, de la confiabilidad del patrón primario empleado para la calibración y de la prontitud con que se analicen las muestras. Es conveniente comparar el patrón primario de nitrato de potasio que se emplea con los patrones internacionales de referencia, (Sagami Research Centre, Tokyo).

La mayor precisión se alcanza cuando se utiliza una sola columna reductora, porque si no la precisión se ve afectada por la diferencia de eficiencia de cada una. Además, con celdas de 1 cm permite la siguiente precisión:

- 1 a 5  $\mu\text{mol/L}$  :  $\pm 0,1 \mu\text{mol/L}$
- 5 a 10  $\mu\text{mol/L}$  :  $\pm 0,2 \mu\text{mol/L}$
- Mayores de 10  $\mu\text{mol/L}$  :  $\pm 0,5 \mu\text{mol/L}$

En el caso de celda de 10 cm, la precisión es de  $\pm 0,04 \mu\text{mol/L}$  en el rango de 0 a 1  $\mu\text{mol/L}$ .

#### D. Interferentes

La determinación de nitrato en agua de mar no está sujeta a grandes interferencias. Está comprobado que el nitrato puede analizarse en presencia de pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno. Porque éstos se depositan sobre el reductor como sulfuro y no interfiere en los análisis de nitrato.

La interferencia por fosfato, puede ser severa cuando hay concentraciones de 25  $\mu\text{mol/L}$  de fosfato, disminuyendo la reducción en hasta 40 %. También concentraciones de 2,5  $\mu\text{mol/L}$  podría afectar en un 10 % la reducción, cuando las columnas de reducción están muy gastadas. Por esto, es muy importante verificar la eficiencia de reducción de las columnas frecuentemente con estándares internos. Sin embargo, debido a que las concentraciones de fosfato en agua de mar son lo suficientemente bajas, no ocasionan interferencia significativa.



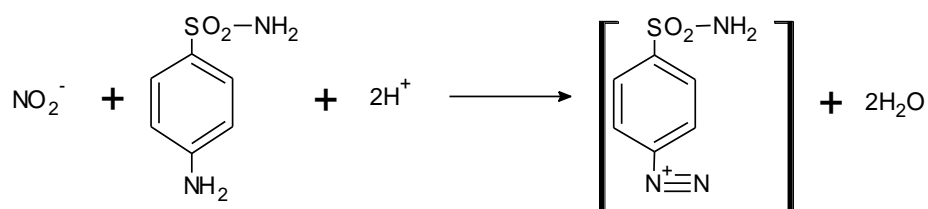
### 2.3.4 Nitritos

#### A. Descripción del Método

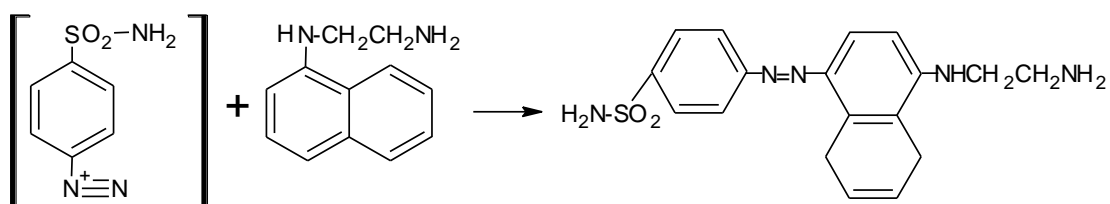
El método estándar para la determinación de nitrito en agua de mar está basado en la reacción de nitrito con una amina aromática, para lograr una diazotación. Posteriormente el ion diazo es acoplado con otra amina llevando a la formación de un compuesto azo rosado, cuya absorbancia es proporcional a la cantidad de nitrito inicialmente presente.

El procedimiento metodológico presentado corresponde a Strickland y Parsons (1968), y Grasshoff (1999).

El nitrito presente en la muestra es sometido a reacción con sulfanilamida en medio ácido (pH 3-4), formando un ion diazonio:



El ion diazonio resultante es sometido posteriormente a una reacción de acoplamiento con N-(1-naftil)-etilendiamina, originando un compuesto azo de color rosado intenso, cuya máxima absorbancia, se encuentra a 543 nm. La diazotación del nitrito requiere dos minutos para completarse, después de los cuales y antes de los diez minutos se procede al acoplamiento:



Es indispensable ajustarse a los tiempos de reacción para evitar errores sistemáticos en la determinación de nitritos. La reacción de diazotación requiere, mínimo de dos y máximo de diez minutos para completarse, en caso de sobrepasar este tiempo para agregar la segunda amina se producen reacciones colaterales no deseables y la descomposición se hace significativa. El desarrollo completo del color se produce a los diez minutos después de agregar el reactivo N-(1-naftil)-etilendiamina y es estable durante dos horas, decayendo lentamente.

### B. Rango

El coeficiente de absorción molar del método es  $4,6 \times 10^4$ , lo que equivale a observar un absorbancia neta de 0,460 al medir  $1 \mu\text{mol/L}$  en una cubeta de 10 cm. La ley de Lambert-Beer se cumple en el rango de 0 a  $10 \mu\text{mol/L}$ . Tomando como límite de detección una absorbancia de 0,005, la concentración más baja susceptible a ser medida con éste método es  $0,01 \mu\text{mol/L}$ .

### C. Exactitud y Precisión

La turbidez de la muestra ocasiona errores sistemáticos severos, debiendo considerarse una corrección en este aspecto si se requiere de gran exactitud. Especialmente si se trata de concentraciones menores de  $0,2 \mu\text{mol/L}$ . Teniendo en cuenta todo esto, la precisión del método es  $\pm 0,02 \mu\text{mol/L}$ . Grasshoff (1999), señala que las diferencias detectadas entre los laboratorios en ejercicios de intercalibración provienen fundamentalmente del patrón de referencia, por la presencia de impurezas, o por la descomposición parcial de la solución patrón.

### D. Interferentes

La presencia de coloraciones fuertes de cobre en concentraciones mayores de  $0,5 \text{ mg/L}$ , de ion yoduro en concentraciones mayores que  $0,1 \text{ mg/L}$ , de aminas aromáticas y de ion sulfuro ocasionan interferencias en el método. Excepto por la acción del ion sulfuro, éste método se encuentra libre de interferencias en aguas oceánicas, costeras y estuarinas, por cuanto ningunas de las sustancias que interfiere se halla presente normalmente en el mar, a menos que el sector donde se toma la muestra, se encuentre contaminado en forma excesiva por tales compuestos.

Debido a que ésta metodología es espectrofotométrica, y no necesita de instrumentos sofisticados, es posible la implementación de un laboratorio medioambiental, incluso a bordo de una embarcación.

### 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL (2,5,6,7)

Algunos análisis químicos son realizados a bordo, como es el caso de la cuantificación del oxígeno disuelto. En el caso de nutrientes y clorofila, las muestras son llevadas a los laboratorios en tierra. Generalmente la programación de los análisis depende de la urgencia o demanda, y pueden ser realizados en grupos de 20 a 30 por día.

#### 3.1 Muestreo y Preservación

La estrategia de los monitoreos es primeramente controlada por los objetivos de la investigación y por la esperada o conocida variabilidad espacio temporal de la concentración de analitos en el área de estudio. Basado en ésta información es desarrollado un adecuado esquema de muestreo, dando una idea general de los puntos de muestreo, la distribución vertical, la frecuencia y el tiempo de duración del mismo. A veces programas esbozados han sido reducidos debido a contratiempos en los recursos disponibles (embarcación, presupuesto, etc.) o porque el equipo de muestreo no sirve adecuadamente para el propósito del muestreo. Sin embargo, aún cuando el programa se haya recortado o modificado, debe ser optimizado para garantizar la adquisición de una data válida.

Durante el trabajo de campo, los químicos analíticos marinos deben saber que los constituyentes disueltos o dispersos en el agua de mar varían con respecto al lugar, profundidad y estación del año, debido a procesos físicos y biogeoquímicos. Por otro lado, las muestras tomadas, deberían representar

en lo posible las condiciones en un cuerpo de agua o en una localización geográfica dada.

En la mayoría de muestreos, se utilizan las profundidades estándares recomendadas en 1936 por International Association for the Physical Sciences of the Ocean (IAPSO) y confirmado por UNESCO (1991). En el trabajo práctico, éstas varían debido al ángulo del cable formado, porque el viento y las corrientes del océano mueven la embarcación. La selección de los lugares y profundidades, depende no sólo de los químicos, sino también de los hidrógrafos, biólogos y científicos de otras disciplinas. Por lo tanto, las muestras de agua recolectadas tienen que ser compartidas entre los profesionales del equipo multidisciplinario.

Las muestras son recolectadas a nivel superficial con un recipiente plástico, mientras la embarcación se encuentra detenida, para evitar el burbujeo del agua, que conlleva a errores en los análisis. Y en el caso de agua sub-superficial el muestreo se realiza con una rosetta, que generalmente tiene 12 botellas Niskin de 5 litros de capacidad cada una. Esta es atada con un cabo y mediante un huinche es introducida en el agua utilizando un peso para poder llevarla hasta la profundidad deseada.

Las muestras de agua para los análisis de nutrientes se colectan en frascos de polietileno de 250 mL, correctamente etiquetados indicando la prospección, estación y fecha; primero se enjuaga por lo menos una vez con el agua de mar, luego se coloca el tip y la tapa enroscable para evitar que se derrame la muestra, inmediatamente después es llevado dentro de un

cooler con hielo en el caso de embarcaciones pequeñas, o almacenados en la congeladora en el caso de los buques de investigación.

### 3.2 Determinaciones Experimentales

Los materiales e instrumentos que se utilizan para la determinación de los nutrientes en agua de mar, son en general similares en los cuatro casos. En el Anexo 1 se encuentra la lista de los materiales necesarios. Y la descripción general de los análisis se encuentran en el Anexo 2.

#### 3.2.1 Fosfatos

##### A. Materiales (Ver Anexo A1)

##### B. Reactivos

Preparación de reactivos:

##### *Hepta - molibdato de Amonio*

Disolver 15 g de molibdato de amonio p. a. en 500 mL de agua destilada, usando un vaso de 600 mL. Guardar en un frasco de polietileno previamente lavado y etiquetado.

##### *Acido Sulfúrico*

Agregar 140 mL de ácido sulfúrico p.a. concentrado a 900 mL de agua destilada, usando un vaso de 2 litros, dejar enfriar y guardar en un frasco de vidrio ámbar rotulado.

*Acido Ascórbico*

Pesar 27 g de ácido ascórbico p.a y disolver en 500 mL de agua destilada usando un vaso de 600 mL, guardar en un envase de polietileno bien limpio rotulado y mantener refrigerado cuando no se utilice.

*Tartrato Antimonil Potásico*

Pesar 0,34 g de tartrato antimonil potásico p.a y disolver en 250 mL de agua destilada, utilizando un vaso de 500 mL. Guardar en un envase de polietileno previamente lavado y etiquetado.

*Mezcla de Reactivos:*

Para el análisis de 20 muestras se mezclan los siguientes volúmenes de soluciones stock: 10 mL de molibdato de amonio, 25 mL de ácido sulfúrico, 10 mL de ácido ascórbico y 5 mL de tartrato antimonil. Usar un envase de vidrio bien limpio y seco de uso exclusivo para esta mezcla.

En la tabla N°1 se aprecian las cantidades necesarias de los diferentes reactivos para la mezcla reductora, en el caso de 15, 20 ó 25 muestras a analizarse.

Tabla N° 1 Mezcla reductora para los análisis de fosfatos

REACTIVOS (mL)	NÚMERO DE MUESTRAS		
	15	20	25
Molibdato de Amonio	7,5	10,0	12,5
Acido Sulfúrico	19,0	25,0	31,25
Acido Ascórbico	7,5	10,0	12,5
Tartrato Antimonil	4,0	5,0	6,3

Procedimiento: Diagrama de flujo del análisis de fosfatos, ver Anexo 3.

Los cálculos se efectúan según:

$$C(\text{PO}_4^{3-}) = F \times A$$

Donde:

C: Concentración en  $\mu\text{mol/L}$

F: Factor (calculado en la regresión de la curva de calibración).

A: Absorbancia (lectura en el espectrofotómetro a 885 nm).

### C. Calibración

Procedimiento de curvas de calibración:

1. Los materiales de vidrio utilizados en las curvas de calibración son tipo A, para garantizar la exactitud de la concentración de las soluciones.
2. El material debe estar limpio y seco antes de empezar con el procedimiento.
3. El estándar es secado en la estufa durante 2 horas a  $110^\circ \text{C}$ .
4. Después de secar el estándar, es colocado en el desecador que contiene sílica gel anhidra y esperar a que enfríe por lo menos 2 horas.
5. Pesar la cantidad indicada para la preparación del estándar 1.
6. Preparar el estándar 2, tomando el volumen adecuado, con pipetas volumétricas y enrasando según se indica en cada caso.



7. Preparar las diluciones a partir del estándar 2, tomando los volúmenes con pipetas volumétricas indicados para cada caso en la tabla N° 2, y enrasar en fioles de 100 mL.
8. Preparar dos blancos con agua destilada, tomando un volumen de 25 mL con una pipeta volumétrica y colocar en un erlenmeyer.
9. Continuar con el procedimiento de la misma forma como se realizan los análisis, es decir tomando 25 mL de cada solución preparada en las fioles, agregar el reactivo, esperar el tiempo de reacción y leer en el espectrofotómetro la absorbancia de la solución preparada a la longitud de onda indicada en el procedimiento.

La calibración de los espectrofotómetros se deben realizar periódicamente. Dependiendo del instrumento y probable concentración, se utilizan diferentes celdas para la lectura de los parámetros estudiados.

#### Calibración de Fosfatos

Fecha : 28 / 02 / 99  
Instrumento: Spectronic 20 D  
Celda : 5 cm.  
Tiempo de reacción : 1 hora  
Analista : Nélida Carrasco T.

#### *Estandar 1*

Peso del estándar (fosfato dibásico de potasio): 0,816 g  
Volumen de la solución 1: 1 L  
Concentración del estándar 1: 6000  $\mu\text{mol/L}$

*Estándar 2*

Volumen del estándar 1:	10 mL
Volumen de la solución 2:	1 L
Concentración del estándar 2:	60 $\mu\text{mol/L}$

Los volúmenes y concentraciones de todos los estándares preparados para la curva de calibración, son mostrados en la tabla 2, así como la absorbancia obtenida después de las mediciones en el espectrofotómetro UV-visible.

Tabla N° 2 Preparación de estándares para la curva de calibración de fosfatos

Muestra	Volumen Estándar 2 (mL)	Concentración ( $\mu\text{mol/L}$ )	Absorbancia
B1	0,0	0,0	0,001
B2	0,0	0,0	0,001
1	1,0	0,6	0,064
2	2,0	1,2	0,131
3	3,0	1,8	0,196
4	4,0	2,4	0,268
5	5,0	3,0	0,333
6	6,0	3,6	0,398
7	7,0	4,2	0,464
8	8,0	4,8	0,527
9	9,0	5,4	0,594
10	10,0	6,0	0,661

La figura 10 muestra la regresión lineal de la concentración de los estándares en  $\mu\text{mol/L}$  versus la Absorbancia.

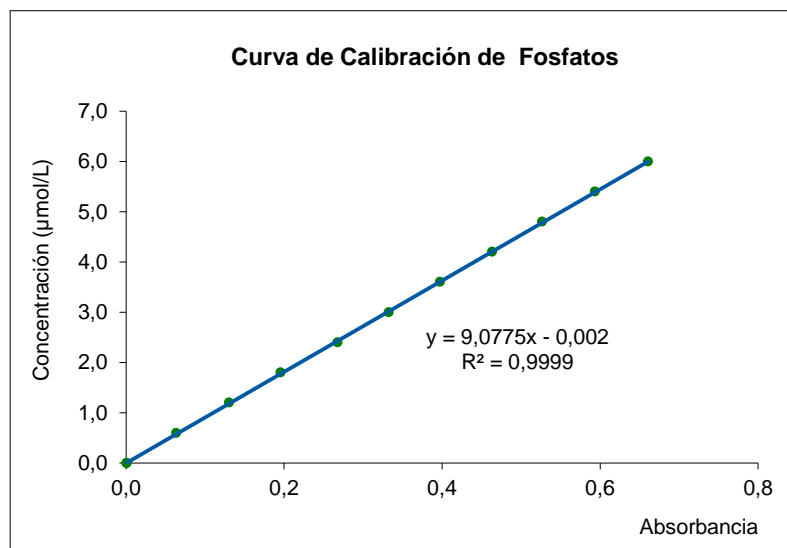


Fig. 10 Curva de calibración de fosfatos

Ecuación de la curva:  $C = 9,077A + 0,002$

R obtenido: 0,9999

### 3.2.2 Silicatos

#### A. Materiales (Ver anexo A1)

#### B. Reactivos

Preparación de Reactivos:

##### *Molibdato*

Pesar 4,0 g de molibdato de amonio p.a., disolver en 300 mL de agua destilada en un vaso de precipitado de 500 ml, añadir 12 mL de ácido clorhídrico concentrado y enrasar en una fiola de 500 mL. Guardar en un envase de polietileno bien limpio y etiquetado.

#### *Metol Sulfito (p-metil aminofenol)*

Pesar 6,0 g de sulfito de sodio anhidro p.a. y disolverlo en 500 mL de agua destilada utilizando un vaso de 600 mL. Luego pesar 10,0 g de metol, disolver en la solución anterior y finalmente filtrar directamente en el envase ámbar previamente lavado, secado y rotulado.

#### *Acido Oxálico*

Pesar 50,0 g de ácido oxálico deshidratado y disolver en 500 mL, en un vaso de 600 mL. Guardar en un frasco de polietileno bien limpio y rotulado.

#### *Acido Sulfúrico*

Añadir 250 mL de ácido sulfúrico concentrado a 250 mL de agua destilada, utilizando una probeta de 500 mL, dejar enfriar y guardar en un frasco ámbar bien limpio y rotulado.

#### *Mezcla de Reactivos*

Para los análisis de 20 muestras se necesita preparar la siguiente mezcla: 100 mL de la solución metol sulfito, 60 mL de la solución de ácido oxálico, 60 mL de la solución de ácido sulfúrico y 80 mL de agua destilada, mezclar bien en un vaso de plástico y vacear en una piceta, la que debe ser de uso exclusivo para ésta mezcla.

El volumen de la mezcla de reactivos depende de la cantidad de muestras que se van a analizar, por ello el cálculo se suele simplificar mediante el uso de una tabla que indique las cantidades necesarias para algunos grupos de muestras, como por ejemplo, la tabla 3.

Tabla N° 3 Mezcla reductora para los análisis de silicatos

REACTIVOS (mL)	NUMERO DE MUESTRAS		
	15	20	25
Metol Sulfito	75,0	100,0	125,0
Acido Oxálico	45,0	60,0	75,0
Acido Sulfúrico	45,0	60,0	75,0
Agua destilada	60,0	80,0	100,0

Procedimiento: Diagrama de flujo del análisis de silicatos (ver Anexo 3).

Cálculos:

Los cálculos se efectúan según:

$$C(\text{SiO}_3^{2-}) = F \times A$$

Donde:

C: Concentración en  $\mu\text{mol/L}$

F: Factor (calculado en la regresión de la curva de calibración)

A: Absorbancia (lectura en el espectrofotómetro a 810 nm)

### C. Calibración

Procedimiento de curvas de calibración:

1. Los materiales de vidrio utilizados en las curvas de calibración son tipo A, para garantizar la exactitud de la concentración de los estándares.
2. El material debe estar limpio y seco antes de empezar con el procedimiento.

3. Los estándares son secados en la estufa durante 2 horas a 110° C.
4. Después de secar los estándares, son colocados en el desecador que contiene silica gel anhidra y esperar a que enfríe por lo menos 2 horas.
5. Pesar las cantidades indicadas para la preparación de los estándares, según sea el caso.
6. Preparar el estándar 2, tomando los volúmenes de estándar, con pipetas volumétricas y enrasando según se indica en cada caso.
7. Preparar las diluciones a partir del estándar 2, tomando los volúmenes con pipetas volumétricas indicados para cada caso en su respectiva tabla, y enrasar en fioles de 100 mL.
8. Preparar dos blancos con agua destilada, tomando 25 mL con una pipeta volumétrica y vaceando a un erlenmeyer.
9. Continuar con el procedimiento de la misma forma como se realizan los análisis, es decir tomando 25 mL de cada solución preparada en las fioles, agregar su respectivo reactivo, esperar el tiempo de reacción y leer en el espectrofotómetro las absorbancias de las muestras a la longitud de onda indicada en el procedimiento.

La calibración de los espectrofotómetros debe realizarse periódicamente para garantizar la exactitud de los análisis. Dependiendo del instrumento y la concentración de la muestra se escogerán las celdas para la lectura de los parámetros estudiados.

### Calibración de Silicatos

Fecha : 28 / 02 / 97  
Instrumento: Spectronic 20 D  
Celda: 1 cm.  
Tiempo de reacción : 2 horas  
Analista : Nélida Carrasco T.

#### *Estándar 1:*

Peso del estándar (hexafluorosilicato de sodio): 0,960 g  
Volumen de la solución 1 1 L  
Concentración del estándar 1 5000  $\mu\text{mol/L}$

#### *Estándar 2:*

Volumen del estándar 1: 10 mL  
Volumen de la solución 2: 500 mL  
Concentración del estándar 2: 100  $\mu\text{mol/L}$

La tabla 4 presenta las concentraciones de los estándares preparados para la curva de calibración y sus respectivas lecturas de absorbancia. El rango de concentraciones elegido abarca la concentración de silicatos en la muestra de agua de mar natural.

Tabla N° 4 Preparación de estándares para la curva de calibración de silicatos

Muestra	Volumen Estándar 2 (mL)	Concentración ( $\mu\text{mol/L}$ )	Absorbancia
B1	0,0	0,0	0,000
B2	0,0	0,0	0,000
1	1,0	1,0	0,020
2	5,0	5,0	0,070
3	10,0	10,0	0,134
4	15,0	15,0	0,196
5	20,0	20,0	0,256
6	25,0	25,0	0,312
7	30,0	30,0	0,361
8	40,0	40,0	0,489
9	45,0	45,0	0,552
10	50,0	50,0	0,600
11	55,0	55,0	0,659
12	60,0	60,0	0,714

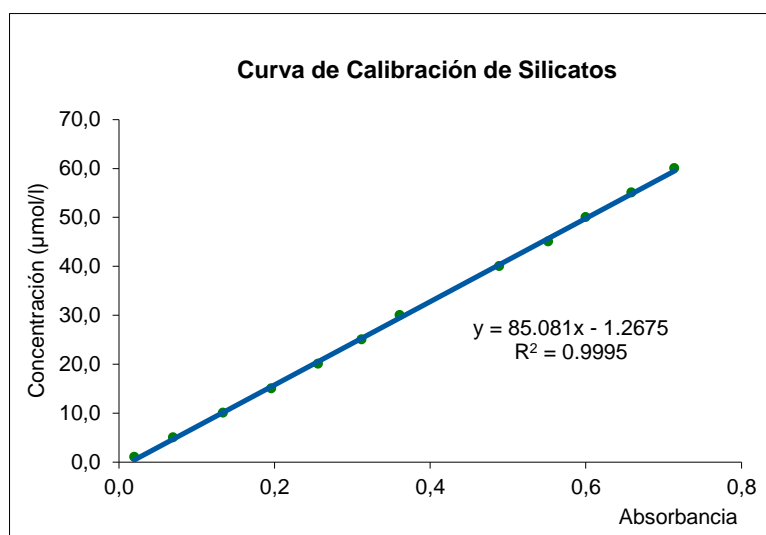


Fig. 11 Curva de calibración de silicatos

Ecuación de la curva:  $C = 85,08A - 1,2675$

R obtenido: 0,9997



### 3.2.3 Nitratos

#### A. Materiales (Ver anexo A1)

#### B. Reactivos

Preparación de Reactivos:

##### *Cloruro de Amonio concentrado*

Pesar 175,0 g de cloruro de amonio p.a y disolver en 500 mL de agua destilada usando un vaso de 1 L, dejar disolver hasta que se encuentre a temperatura ambiente y guardar en un envase de polietileno bien limpio y rotulado.

##### *Cloruro de Amonio diluído*

Medir 50 mL de la solución cloruro de amonio concentrado en una probeta, y diluir a 2 L, usando una probeta, guardar en un envase de vidrio bien limpio y rotulado.

##### *Sulfanilamida*

Mezclar 50 mL de ácido clorhídrico y 300 mL de agua destilada, en un vaso de 500 mL. Pesar 5,0 g de sulfanilamida y disolver en la mezcla antes preparada, enrasar a 500 ml. en una fiola. Guardar en un envase de vidrio bien limpio y etiquetado.

##### *N-(1-Naftil)etilendiamina*

Pesar 0,5 g de N-(1-Naftil) etilendiamina p.a y disolver en agua destilada, utilizando un vaso de 500 mL, enrasar a 500 mL. Guardar en un envase ámbar de vidrio previamente lavado y etiquetado.

### *Solución estándar de Nitrato I*

Se disuelve 1,02 g de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ), previamente secado a  $110^\circ\text{C}$  por dos horas en agua destilada y se diluye a 1 L, usando una fiola graduada. La solución es estable en ausencia de evaporación.

$$C_{\text{St-I}} = 10,0 \mu\text{molNO}_3^-/\text{mL}$$

### *Solución estándar de Nitrato II*

Se diluye 1,0 mL de solución estándar I a 1000 mL con agua destilada, esta solución deberá ser preparada inmediatamente antes de su uso.

$$C_{\text{St-II}} = 10,0 \mu\text{molNO}_3^-/\text{L}$$

### *Cadmio*

Se necesitan limaduras de cadmio obtenidos a partir de una barra de cadmio de grado analítico. También puede utilizarse cadmio granulado o en forma de lentejas. Este debe ser previamente lavado con ácido clorhídrico 1 % y ácido nítrico 1 % para limpiar los óxidos y enjuagado varias veces con abundante agua destilada para eliminar los cloruros. Podría hacerse una prueba con nitrato de plata para comprobar la ausencia de cloruro de plata. En esta etapa el metal se ve muy brillante.

Procedimiento: Diagrama de Flujo del Análisis de Nitratos (ver Anexo 4)

Cálculos:

Los cálculos se efectúan según la ecuación:

$$C(\text{NO}_2^-)_{\text{tot}} = F \times A$$

Donde:

C: Concentración en  $\mu\text{mol/l}$  de nitritos totales

F: Factor (calculado en la regresión de la curva de calibración).

A: Absorbancia (lectura en el espectrofotómetro a 543 nm).

En este caso la lectura es indirecta reduciéndose el nitrato a nitrito, entonces primero se calculará la concentración total, es decir, nitritos más nitratos y luego se sustraerá la concentración de nitritos, hallados directamente en la muestra, quedando la concentración de nitratos, de la siguiente manera:

$$C(\text{NO}_3^-) = C(\text{NO}_2^-)_{(\text{tot})} - C(\text{NO}_2^-)_{(\text{m})}$$

La concentración de nitritos en la muestra de agua  $C(\text{NO}_2^-)_m$ , se determina de acuerdo a la metodología descrita para la determinación de nitritos en la Sección 2.2.4.

### C. Calibración

Procedimiento de curvas de calibración:

1. Los materiales de vidrio utilizados en las curvas de calibración son tipo A, similar al caso de los fosfatos y silicatos.
2. El material debe estar limpio y seco antes de empezar con el procedimiento.
3. Los estándares son secados en la estufa durante 2 horas a  $110^\circ\text{C}$ .

4. Después de secar los estándares, son colocados en el desecador que contiene silica gel anhidra y esperar a que enfríe por lo menos 2 horas.
5. Pesar las cantidades indicadas para la preparación de los estándares, según sea el caso. Se prepara 1 litro de solución estándar II de nitratos, para la activación de dos columnas reductoras.
6. De esta solución se separa 50 mL en dos probetas con tapa, quedando el resto en la fiola.
7. Luego se adiciona 1 mL de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  concentrado a ambas probetas con tapa y 18 mL a la fiola.
8. Se calibran las columnas reductoras con un determinado flujo (10 a 12 mL/min), luego se hace pasar por ellas el contenido de la fiola, en forma equitativa, y finalmente la solución de cada probeta en cada columna, para finalmente recolectar 25 mL de solución por columna.
9. Ambas soluciones se tratarán de igual manera que las muestras, registrando sus absorbancias a 543 nm. Para el cálculo del factor de calibración de cada columna se utiliza la siguiente fórmula:

$$F = \frac{10}{A}$$

Donde:

F: Factor de calibración.

A: Absorbancia de la solución estándar a 543 nm

10. Preparar dos blancos con agua destilada, tomando 25 mL con una pipeta volumétrica y vaciando a un matraz de Erlenmeyer.
11. Continuar con el procedimiento de la misma forma como se realizan los análisis, es decir tomando 25 mL de la solución que ha sido reducida a través de la columna, agregar sus respectivos reactivos, esperar el tiempo de reacción y leer en el espectrofotómetro las absorbancias de las muestras a la longitud de onda indicada en el procedimiento.

La calibración de los espectrofotómetros se realiza periódicamente. Según sea el instrumento se utilizan diferentes celdas para la lectura de los parámetros estudiados.

#### 3.2.4 Nitritos

A. Materiales (Ver anexo A1)

B. Reactivos

Preparación de Reactivos:

##### *Sulfanilamida*

Mezclar 50 mL de ácido clorhídrico p.a y 300 mL de agua destilada, en un vaso de 500 mL. Pesar 5,0 g de sulfanilamida p.a. y disolver en la mezcla antes preparada, enrasar a 500 mL en una fiola. Guardar en un envase de vidrio bien limpio y etiquetado.

### *N-(1-Naftil)etilendiamina*

Pesar 0,5 g de N-(1-Naftil) etilendiamina, p.a. y disolver en agua destilada, utilizando un vaso de 500 mL, enrasar a 500 mL. Guardar en un envase ámbar de vidrio previamente lavado y etiquetado.

Procedimiento: Diagrama de flujo del análisis de nitritos, ver Anexo 4.

Cálculos:

Los cálculos se efectúan según la ecuación:

$$C(\text{NO}_2^-) = F \times A$$

Donde:

C: Concentración en  $\mu\text{mol/L}$

F: Factor (calculado en la regresión de la curva de calibración).

A: Absorbancia (lectura en el espectrofotómetro a 543 nm).

### C. Calibración

Procedimiento de curvas de calibración:

1. Los materiales de vidrio utilizados en las curvas de calibración son tipo A, para garantizar la exactitud de las concentraciones de los estándares.
2. El material debe estar limpio y seco antes de empezar con el procedimiento.
3. Los estándares son secados en la estufa durante 2 horas a 110°C.

4. Después de secar los estándares, son colocados en el desecador que contiene sílica gel anhidra y esperar a que enfríe por lo menos 2 horas.
5. Pesar las cantidades indicadas para la preparación de los estándares, según sea el caso.
6. Preparar el estándar 2, tomando los volúmenes de estándar 1, con pipetas volumétricas y enrasando según se indica en cada caso.
7. Preparar las diluciones a partir del estándar 2, tomando los volúmenes con pipetas volumétricas indicados para cada caso en su respectiva tabla, y enrasar en fioles de 100 mL.
8. Preparar dos blancos con agua destilada, tomando 25 mL con una pipeta volumétrica y vaceando a un erlenmeyer.
9. Continuar con el procedimiento de la misma forma como se realizan los análisis, es decir tomando 25 mL de cada solución preparada en las fioles, agregar su respectivo reactivo, esperar el tiempo de reacción y leer en el espectrofotómetro las absorbancias de las muestras a la longitud de onda indicada en el procedimiento.

La calibración de los espectrofotómetros se realiza periódicamente. Según sea el instrumento se utilizan diferentes celdas para la lectura de los parámetros estudiados. Si las soluciones son muy diluídas se recomiendan celdas anchas.

## Calibración de Nitritos

Fecha: 03 / 03 / 97  
 Instrumento: Spectronic 20 D  
 Celda: 1 cm  
 Tiempo de reacción: 1 hora  
 Analista: Nélida Carrasco T.

*Estándar 1*

Peso del estándar (nitrito de sodio): 0,345 g  
 Volumen de la solución 1: 1,0 L  
 Concentración del estándar 1: 5000  $\mu\text{mol/L}$

*Estándar 2*

Volumen del estándar 1: 10 mL  
 Volumen de la solución: 1 L  
 Concentración del estándar 2: 50  $\mu\text{mol/L}$

Tabla N° 5 Preparación de estándares para la calibración de nitritos

Muestra	Volumen estándar 2 (mL)	Concentración ( $\mu\text{mol/L}$ )	Absorbancia
B1	0,0	0,0	0,001
B2	0,0	0,0	0,001
1	1,0	0,5	0,026
2	2,0	1,0	0,051
3	4,0	2,0	0,101
4	5,0	2,5	0,125
5	6,0	3,0	0,149
6	7,0	3,5	0,174
7	8,0	4,0	0,199
8	9,0	4,5	0,222
9	10,0	5,0	0,248



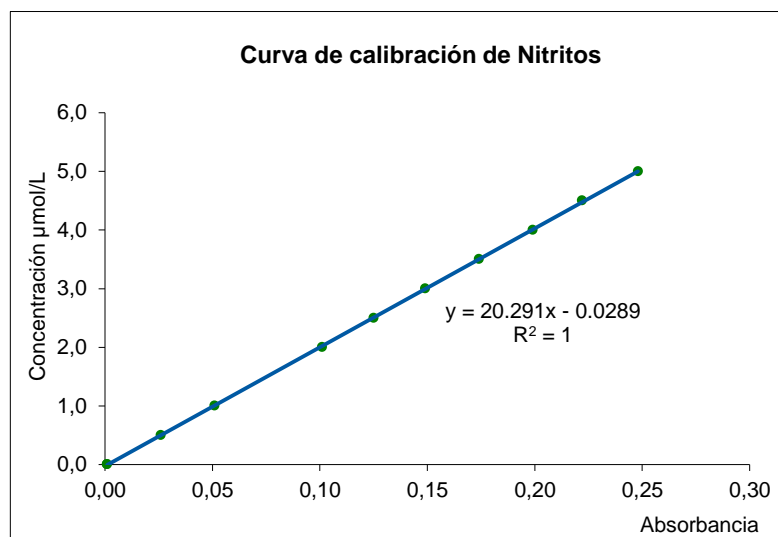


Fig. 12 Curva de calibración de nitritos

Ecuación de la curva:  $C = 20,291A - 0,0289$

R obtenido: 1,000

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

### 4.1 Estación Fija Callao

El proyecto "Variabilidad de las condiciones bio-oceanográficas en la Estación Fija Callao (12° 02 S)" es un programa oceanográfico suscrito inicialmente entre el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCYTEC) y el Instituto del Mar del Perú (IMARPE), realizado entre octubre 1992 y setiembre 1993, a partir de octubre 1993 el IMARPE asumió esta responsabilidad con algunas interferencias. El estudio se inició con una estación a 8 mn de la costa, ampliándose en abril 1995 a 4 estaciones y hasta las 20 mn, para tener una mayor cobertura del área de estudio.

El objetivo principal es el de tener un sistema de observación periódica y a largo plazo, que nos permita conocer las características de las condiciones físicas, químicas y biológicas del área de estudio, obteniéndose patrones de distribución y variación.

Existe poca información entre la línea costera y las 10 millas, zona que está influenciada por el régimen local de mareas, descarga de ríos y problemas de contaminación.

Por otro lado, dentro del programa regional de El Fenómeno El Niño (Colombia, Ecuador, Perú y Chile) se recibió la recomendación de obtener información permanente en una o más estaciones fijas frente a la costa. Debido a la mayor simplicidad y menor costo de las observaciones, esto se

viene cumpliendo en Perú en lo referente a temperatura, salinidad, variables químicas y biológicas. (3)

Esta prospección se encuentra a cargo del Area de Hidroquímica y Productividad de la Dirección de Oceanografía Química. El área de estudio corresponde al Perfil Fijo Callao, cuya carta de posiciones es mostrada en la figura N° 13 y corresponde a la siguiente posición geográfica:

Estación 1:	12°02'00"	77°13'22"	(5 millas)
Estación 2:	12°02'00"	77°16'00"	(7,5 millas)
Estación 3:	12°02'90"	77°22'22"	(13,5 millas)
Estación 4:	12°02'98"	77°29'00"	(20,0 millas)

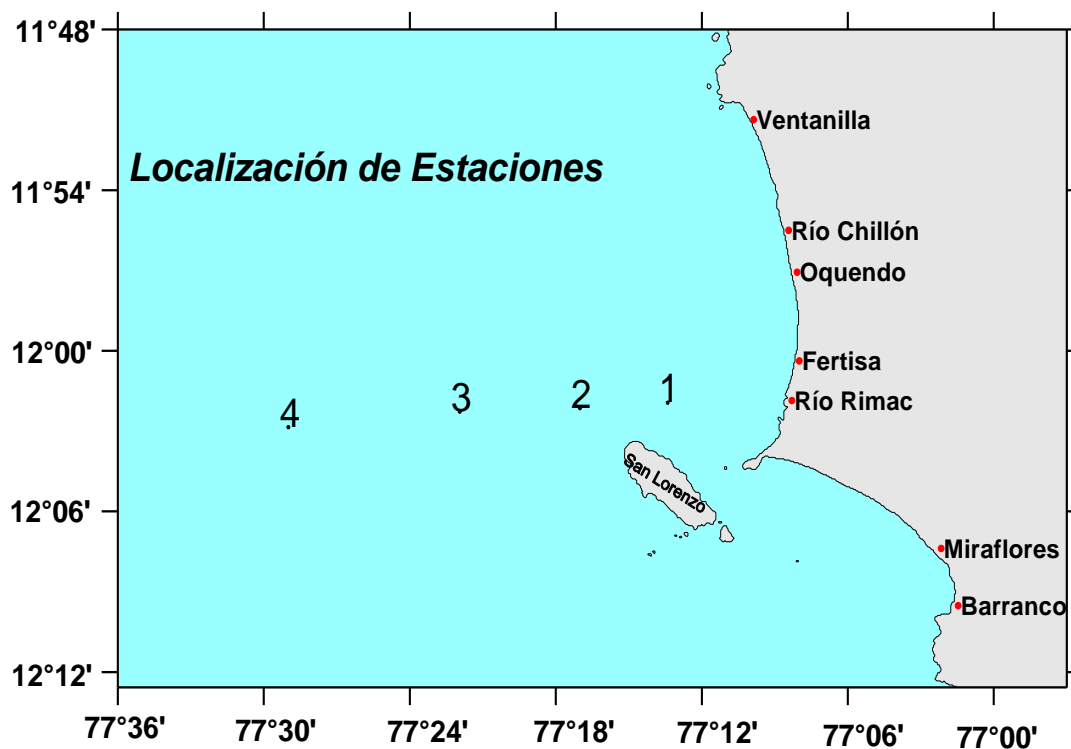


Fig. 13 Carta de posiciones de las estaciones de monitoreo, Estación Fija Callao

El muestreo es mensual y dura un día. El objetivo es analizar las condiciones hidroquímicas que se presentan a nivel de mesoescala y observar las variaciones debido a procesos naturales o artificiales, como por ejemplo el afloramiento o la contaminación. Además de las relaciones océano-atmósfera para comprender integralmente los fenómenos que se presentan. Las cuatro estaciones son hidrográficas, cuyos parámetros evaluados por la Dirección de Oceanografía Química son: temperatura, salinidad, oxígeno, nutrientes y clorofila, otras áreas toman muestras de fitoplancton, bentos y sedimentos.

## 4.2 Los Nutrientes en la Estación Fija Callao

Resumen de datos:

Fecha: 22 de Agosto 2001

Embarcación: IMARPE VIII

Hora de zarpe: 07:30 horas

Hora de arribo: 16:30 horas

Tabla N° 6 Datos y resultados del muestreo en la Estación Fija Callao el 22 -08- 2001

Est.	Prof. m	Temp. °C	Sal. UPS	O <sub>2</sub> mL/L	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> μmol/L	SiO <sub>2</sub> <sup>2-</sup> μmol/L	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> μmol/L	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> μmol/L
1	0	16,3	34,899	3,55	3,30	13,35	0,59	17,71
	10	15,5	34,986	1,61	2,53	20,34	1,11	21,17
	25	14,3	34,981	0,53	2,77	22,16	0,23	23,03
	50	14,1	34,986	0,73	2,87	26,76	0,38	20,91
2	0	16,9	35,025	4,87	1,77	10,71	0,71	13,90
	10	16,4	35,037	4,77	1,82	12,53	0,73	15,33
	25	16,1	35,035	3,62	2,15	11,30	0,86	17,36
	50	14,4	35,003	0,53	2,77	23,34	0,15	17,99
	75	14,0	34,801	0,24	2,72	30,60	0,13	22,93
	90	13,7	34,958	0,24	2,72	26,51	0,15	18,75
3	0	17,4	35,066	5,35	1,82	10,26	0,67	11,88
	10	16,5	35,080	5,26	1,77	11,80	0,65	11,93
	25	15,0	35,012	1,01	2,68	20,34	0,29	17,81
	50	14,2	34,967	0,34	1,86	20,70	0,08	15,87
	75	13,9	34,983	0,29	2,58	22,52	0,17	18,30
	100	13,7	34,942	0,24	2,68	25,24	1,15	15,38
4	0	16,7	35,039	5,38	2,01	5,35	5,35	5,35
	10	16,2	35,060	4,48	2,01	5,26	5,26	5,26
	25	16,0	35,034	4,28	1,91	1,01	1,01	1,01
	50	14,2	34,975	0,34	2,63	0,34	0,34	0,34
	75	13,8	34,942	0,29	2,72	0,29	0,29	0,29
	100	13,4	34,929	0,29	2,58	0,24	0,24	0,24

Los resultados de temperatura, salinidad, oxígeno y nutrientes obtenidos pueden interpretarse mejor mediante la visualización gráfica, por ello se utilizó el Surfer 6.0 para los gráficos. En la figura 14 se aprecia la distribución vertical de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), salinidad (ups) y oxígeno disuelto (mL/L) en los puntos de muestreo frente al Callao, en agosto 2001.

La figura 15 representa la distribución vertical de los nutrientes ( $\mu\text{mol/L}$ ) en las cuatro estaciones oceanográficas, respecto a la profundidad de 100 m, los resultados corresponden al muestreo presentado en la tabla 6.

A modo comparativo se presenta la figura 16 mostrando las características de la distribución vertical de fosfatos, silicatos, nitratos y nitritos durante la presencia del afloramiento costero.

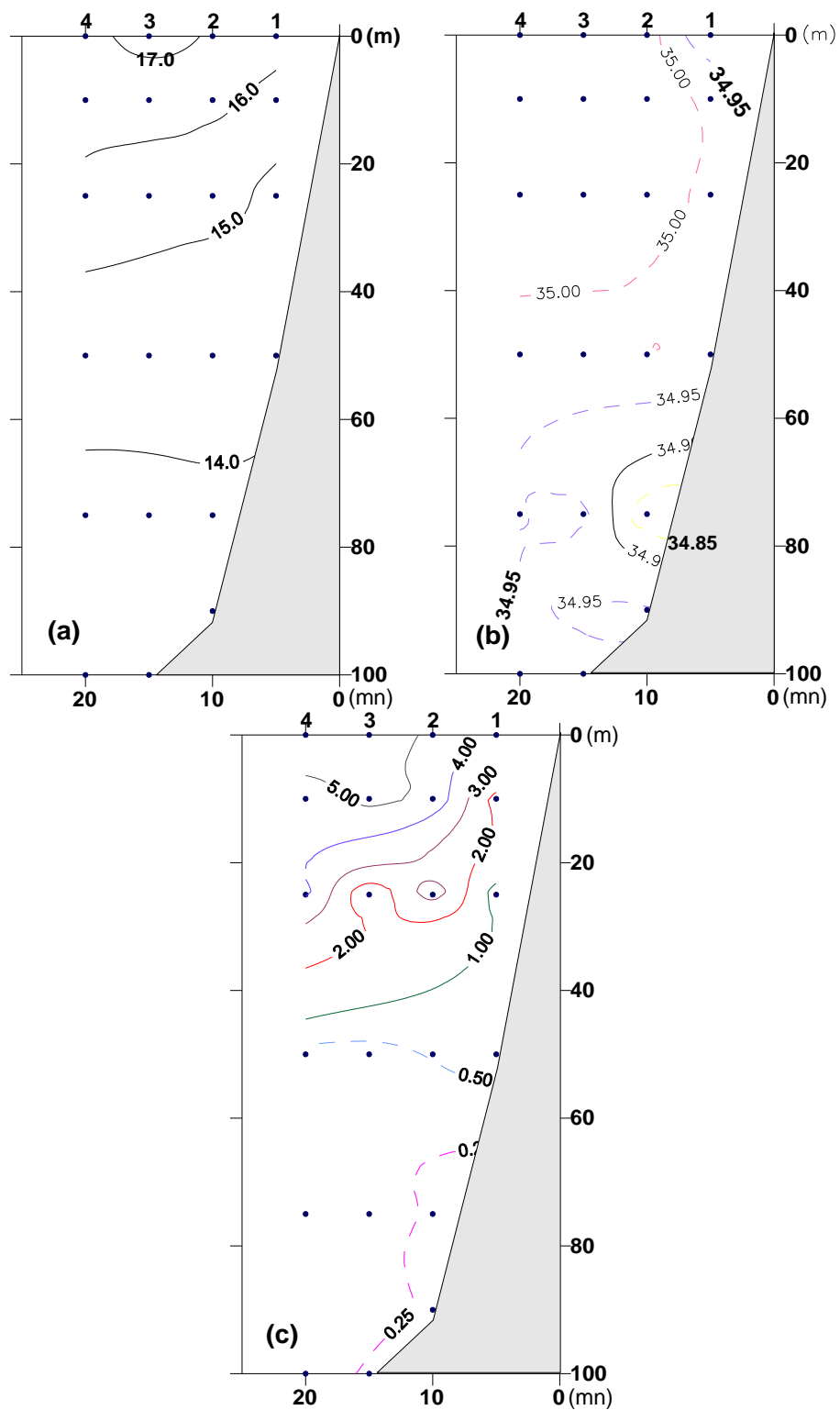


Fig. 14 Distribución de a) Temperatura, b) Salinidad y c) Oxígeno

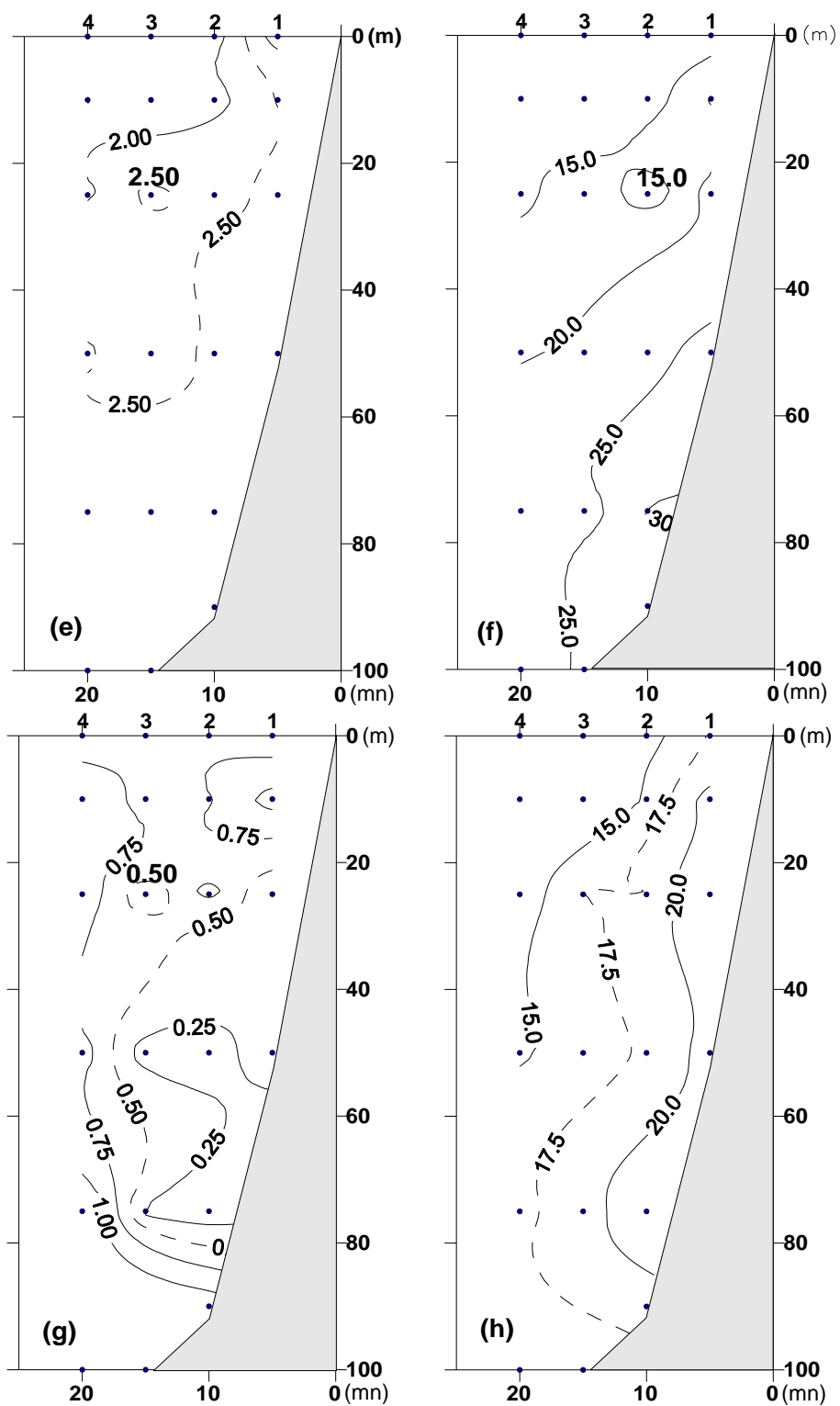


Fig. 15 Distribución de Nutrientes ( $\mu\text{mol/L}$ ): e) fosfatos, f) silicatos, g) nitritos y h) nitratos



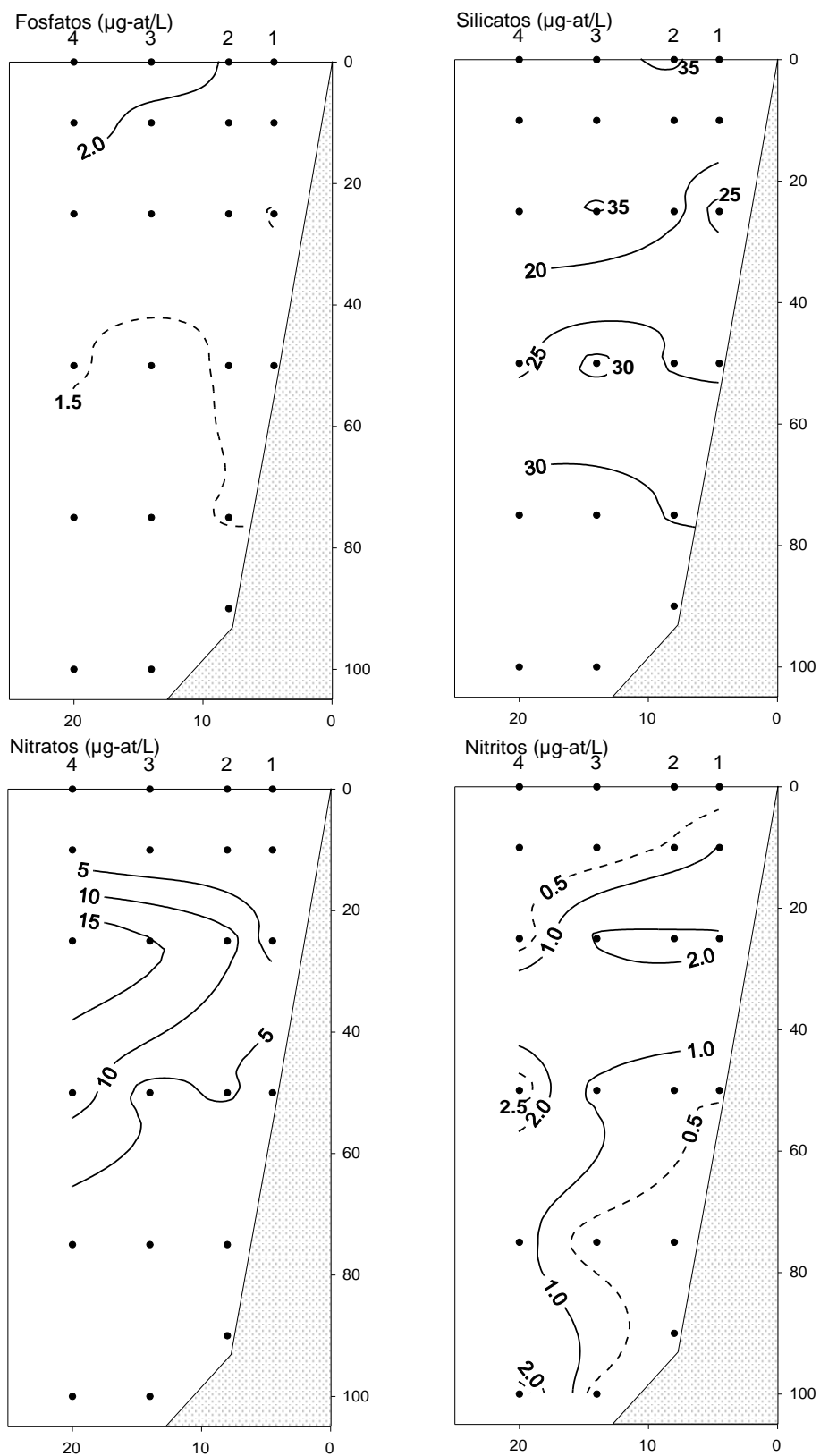


Fig. 16 Distribución de Nutrientes ( $\mu\text{mol/L}$ ) en condiciones de afloramiento

## 5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 Distribución de nutrientes en la costa peruana

#### A. Fosfatos

En la superficie del mar el fosfato varía desde valores menores de  $0,25 \mu\text{mol/L}$  en el centro de los anticiclones, a más de  $1,5 \mu\text{mol/L}$  en los ciclones de las grandes latitudes. También se encuentran valores elevados en las corrientes de California y del Perú. La elevada concentración de fosfatos en estas corrientes se debe en parte al transporte del agua de mezcla, y por otro lado al afloramiento costero asociado con los vientos alisios. En el lado oriental del Pacífico Ecuatorial, el afloramiento eleva los valores a más de  $1 \mu\text{mol/L}$ , a través del año.

Frente a la costa peruana, los valores más altos se encuentran cerca de la costa, aproximadamente dentro de las 50 millas, con los máximos (mayores de  $2,5 \mu\text{mol/L}$ ) en las áreas de afloramiento. Los valores más bajos (menores de  $1 \mu\text{mol/L}$ ) corresponden a las Aguas Subtropicales Superficiales (ASS) y a las Aguas Ecuatoriales Subperficiales (AES). En los patrones estacionales se puede observar a la isólinea de  $1,5 \mu\text{mol/L}$  como la más interesante y que se mantiene durante las cuatro estaciones del año. Las áreas excepcionales se encuentran limitadas por la isólinea de  $2 \mu\text{mol/L}$  en cualquier estación del año, y desde este punto de vista, el área costera frente a Pisco-Atico es realmente excepcional.

## B. Silicatos

Los silicatos no han sido observados en forma amplia hasta el momento; pero su valor es bajo en la superficie y aumenta con la profundidad. En la superficie del mar se encuentran valores hasta de 40  $\mu\text{mol/L}$  en los ciclones de las grandes latitudes, de 12  $\mu\text{mol/L}$  en las áreas de afloramiento de California y de más de 20  $\mu\text{mol/L}$  en las áreas de afloramiento del Perú. Los valores mínimos hasta de 4  $\mu\text{mol/L}$  se encuentran en la región oriental del Ecuador. Frente a la costa peruana, el rango general es de 20  $\mu\text{mol/L}$ , al oeste de 86° W, y para las franjas de 50 y 100 millas se mantiene entre 20 a 4  $\mu\text{mol/L}$  respectivamente, los valores decrecen lejos de la costa. Los valores más altos aparecen en las partes costeras frente a Salaverry-Chimbote (> 15  $\mu\text{mol/L}$ ) y frente a Cerro Azul-San Juan (> 10  $\mu\text{mol/L}$ ). Los valores menores de 5  $\mu\text{mol/L}$  corresponden a las ASS Aguas Subtropicales Superficiales y AES (Aguas Ecuatoriales Superficiales).

## C. Nitratos

La distribución de nitratos en aguas costeras de reducida plataforma continental, adquiere un carácter especial, debido a que los vientos predominantes originan afloramientos de aguas más profundas ricas en nutrientes.

Frente a la costa peruana, el rango general de nitratos es de 0,5 a 20  $\mu\text{mol/L}$  hasta 50 millas de la costa, y más allá los valores disminuyen hasta valores próximos a cero. El afloramiento costero controla su distribución haciendo

aparecer áreas aisladas de valores altos coincidiendo con las áreas de afloramiento. Se destacan así dos áreas de mayor concentración: Una con el foco frente a Pacasmayo, y la otra con el foco frente a Atico, con valores mayores de 15  $\mu\text{mol/L}$ . Los valores mayores de 10 y 15  $\mu\text{mol/L}$  parecen pertenecer a aguas más puras de reciente afloramiento.

#### D. Nitritos

Como los nitritos pueden ser producidos o utilizados a cualquier profundidad, presentan complicados cambios verticales. La excreción de nitritos extracelulares por el fitoplancton, también puede influenciar en la distribución de nitritos en las capas superficiales, y esto ocurre en forma intensa cuando las células deficientes en nitrógeno se hallan en presencia de un exceso de nitratos, ante una reducida intensidad de luz.

Frente a la costa peruana los valores disminuyen lejos de la costa, con un rango de 0,1 a 1,6  $\mu\text{mol/L}$  dentro de las 50 millas, y encontrándose valores de cero a mayor distancia de la costa.

Generalmente presentan distribuciones irregulares, siendo menor entre los 6-12° de Latitud sur, y es frente a Salaverry-Callao donde se desarrolla un notable gradiente zonal dentro de las 60 millas, asociado a una lengua pobre en el lado oceánico, siendo las aguas costeras las que presentan los valores más altos, incluso mayores a 1  $\mu\text{mol/L}$  entre las latitudes de 9 a 12° y hasta con un máximo ligeramente mayor a 1,5  $\mu\text{mol/L}$  frente a Chimbote. Las ASS (Aguas Subtropicales Superficiales) y las AES (Aguas Ecuatoriales

Superficiales) aparecen con valores menores de 0,25  $\mu\text{mol/L}$ , y con valores ligeramente más bajos que las primeras.

## 5.2 Distribución vertical de nutrientes en la Estación Fija Callao

Los nutrientes en la superficie del mar presentaron los siguientes rangos:

Fosfatos: 1,77  $\mu\text{mol/L}$  - 3,3  $\mu\text{mol/L}$

Silicatos: 10,26  $\mu\text{mol/L}$  - 13,35  $\mu\text{mol/L}$

Nitratos: 10,22  $\mu\text{mol/L}$  - 17,71  $\mu\text{mol/L}$

Nitritos : 0,59  $\mu\text{mol/L}$  - 0,71  $\mu\text{mol/L}$

Los fosfatos, silicatos y nitratos en la superficie del mar mostraron valores dentro de los rangos normales, a excepción de los nitritos que tuvieron valores pobres menores de 0,72  $\mu\text{mol/L}$  con una distribución irregular.

### Nutrientes subsuperficiales

La distribución vertical de fosfatos fue normal a excepción de un núcleo con valores de 2,5  $\mu\text{mol/L}$  en la estación 3 y a más de 20 m de profundidad, los cuales estuvieron asociados a concentraciones relativamente bajas de silicatos (15  $\mu\text{mol/L}$ ). Los silicatos y los nitratos tuvieron una distribución

similar a los fosfatos, mostrando la ascendencia de aguas de fondo con valores más altos de nutrientes y el desplazamiento de las isolíneas, figura 15 (e, f y h). Esto se confirma con los gráficos de temperatura, salinidad y oxígeno que muestran la presencia de las aguas costeras frías por los valores bajos de temperatura menor de 17°C, la salinidad menor de 35.1 ups y los valores menores de 4 ml/L de oxígeno, figura 14 (a, b y c).

Respecto a los nitritos su distribución fue normalmente irregular posiblemente por la inestabilidad que presenta, pero aun así se puede observar que también tiene la tendencia de los demás nutrientes, figura 15 c.

### 5.3 Variación de parámetros durante un año El Niño – Estación Fija Callao

En la serie de tiempo de la temperatura, figura 17, se puede observar la variación de este parámetro, indicando las temporadas de calentamiento ligero, moderado o la marcada presencia del fenómeno “El Niño”, donde los valores de temperatura superficial alcanza los 26° C y la subsuperficial (25 m) los 24 °C durante el año 1997.

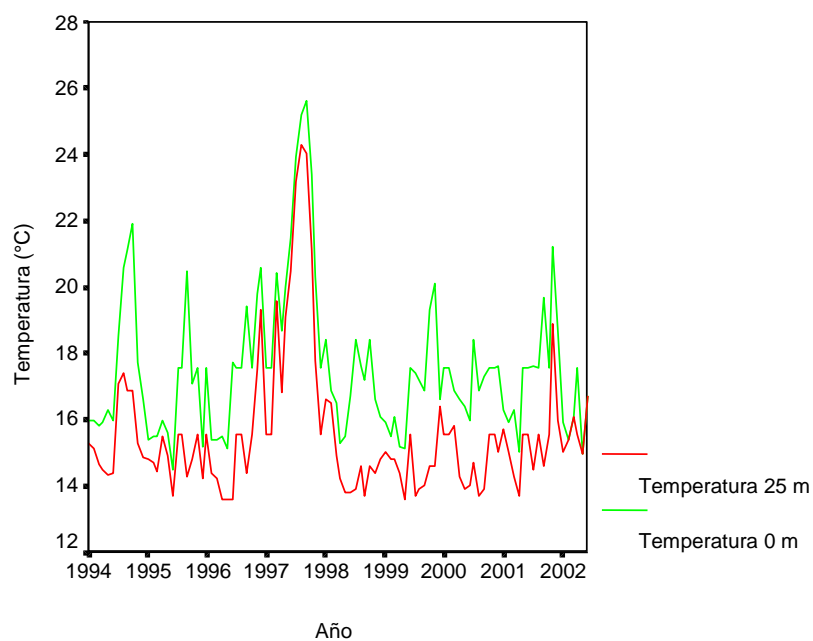


Fig. 17 Variabilidad de las condiciones oceanográficas, serie de tiempo de la temperatura en la Estación Fija Callao, durante 1994-2002

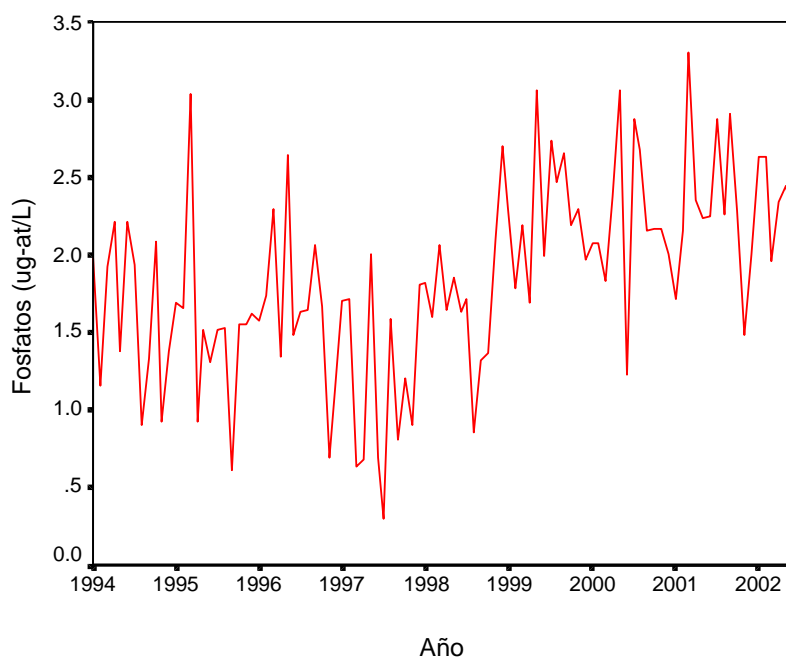


Fig. 18 Variabilidad de las condiciones oceanográficas, serie de tiempo de fosfatos en la Estación Fija Callao durante 1994 y 2002

Relacionando el comportamiento de la temperatura y la serie de tiempo de fosfatos en la figura 18, podemos observar el descenso de la concentración de este nutriente justamente en el año 1997. Confirmando de esta manera la presencia de aguas poco productivas que han incursionado en la zona de Callao debido al fenómeno “El Niño”.

Como parte de los estudios oceanográficos, también se muestra estadísticamente los resultados mediante el gráfico de cajas (figura 19), remarcando de esta manera la amplitud de la variación de la concentración

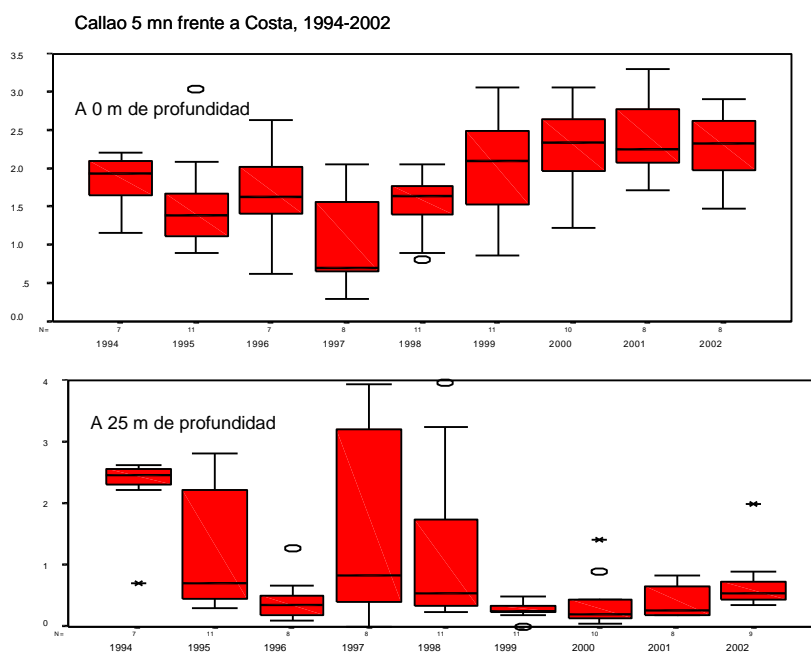


Fig. 19 Gráfico de cajas de fosfatos vs oxígeno disuelto en la Estación Fija Callao entre 1994 y 2002



de éstos parámetros durante los años 1994 y 2002, de los valores promedios de fosfatos y oxígeno disuelto, así como también los valores de la concentración que más veces se han repetido. Son interesantes los resultados obtenidos porque nos permiten conocer mejor el comportamiento a través del tiempo. La tendencia de aumento del oxígeno disuelto y disminución de la concentración de fosfatos, se observa como característica principal en un año cálido (1997).

## 6 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 6.1 Conclusiones

1. De los valores obtenidos en el monitoreo de agosto de 2001, se observa la importancia de los nutrientes y su respectivo análisis en los estudios de afloramiento y productividad del mar.
2. Existe relación directa entre la concentración de nutrientes, principalmente fosfatos, silicatos y nitratos, y el fenómeno “El Niño”, al identificar la presencia anormal de las masas de agua lo cual contribuye con las predicciones de este fenómeno.
3. La importancia de la determinación de nutrientes está directamente relacionada en los estudios de investigación del mar peruano, así como también con el recurso, significando un aporte a las pesquerías.
4. La bibliografía utilizada con respecto a la metodología analítica basada en los métodos analíticos de Strickland y Parsons (1968) y Grasshoff (1999), para la determinación de nutrientes en agua de mar, siguen vigentes después de más de tres décadas en el primer caso, debido a la sensibilidad y selectividad que éstos presentan.

## 6.2 Recomendaciones

1. A la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, iniciar una participación más estrecha en los estudios y/o investigaciones del mar peruano, estableciendo contactos para las prácticas pre-profesionales y el desarrollo de proyectos por sus profesionales. Así como, considerar a “Química Marina” como una alternativa dentro de sus especialidades.
2. Al Instituto del Mar del Perú, por ser el organismo público del sector pesquería, implementar y modernizar su tecnología para mejorar las investigaciones oceanográficas haciendo su contribución más eficiente con el Estado.
3. A las agencias cooperantes, para que otorguen mayor inversión en el desarrollo, ejecución y difusión de investigaciones orientadas al mejor aprovechamiento de la riqueza de nuestro mar.
4. Se efectúe la estandarización y Validación de las metodologías analíticas bajo las Normas de Calidad correspondientes, para asegurar y garantizar la exactitud y precisión de los resultados.
5. Se amplíen y globalicen los conocimientos científicos con otros Centros de Investigación Marina, además de los Institutos de Investigación del Mar de California, Alfred Wegener Institut (AWI) y Centro de Ecología Marina Tropical (ZMT) de Alemania, con los cuales IMARPE tiene convenios y una estrecha relación.

## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chávez G., 1978. Elementos de Oceanografía. Centro Nacional de Ciencias y Tecnologías Marinas del Puerto de Veracruz, 3<sup>ra</sup> edición, 12, 21 84-98 pp.
2. Grasshoff K., Kremling K., Ehrhardt M., 1999. Methods of Seawater Analysis, Institut für Meereskunde an der Universität Kiel, 3<sup>rd</sup> Edition, 2-10, 159 – 226.
3. Ledesma J., 2002. Estudio de las variables hidroquímicas en la Estación Fija Callao, IMARPE, Informe Interno.
4. Morón O., 2000. Aspectos Oceanográficos de el Niño 1997-98 y su relación con los recursos pelágico. El Niño en América Latina – Impactos biológicos y sociales, IMARPE, Informe Interno.
5. Prado Fiedler R., 1995. Compendio de métodos de análisis químico de los componentes del agua de mar más requeridos en estudios ambientales y oceanográficos, Instituto de Oceanología, Valparaíso, Chile, 8: 93 p.
6. Riley J. y Chester R., 1989. Introducción a la química marina, Mexico. 1<sup>ra</sup> edición en español, 1-9,153-180.
7. Strickland J. y Parsons T., 1968. A manual of sea water analysis, Bull. Fisheries Res. Bd. Canadá 185 pp.
8. Zuta S y Guillén O., 1970. Oceanografía de las aguas costeras del Perú, Instituto del Mar del Perú, Boletín 5, Vol. 2 : 183 - 192 .

## 8 INDICE DE ANEXOS

Anexo 1 Lista de Materiales utilizados en la determinación de nutrientes ...	85
Anexo 2 Diagrama de flujo general para los análisis de nutrientes.....	87
Anexo 3 Diagrama de flujo para los análisis de fosfatos y silicatos .....	88
Anexo 4 Diagrama de flujo de los análisis de nitratos y nitritos .....	89
Anexo 5 Diagrama de flujo para la preparación de soluciones stock usados en la determinación de fosfatos .....	90
Anexo 6 Diagrama de flujo para la preparación de soluciones stock usados en la determinación de silicatos .....	91
Anexo 7 Diagrama de flujo para la preparación de soluciones stock usados en la determinación de nitratos y nitritos.....	92
Anexo 8 Organigrama estructural del Instituto del Mar del Perú – IMARPE (D.S. N° 009-2001-PE; 01-03-2001) .....	93

## Anexo 1 Lista de Materiales utilizados en la determinación de nutrientes

En su mayoría, los materiales que se utilizan para la determinación de nutrientes son los mismos en los cuatro casos, por ello se presenta una única lista.

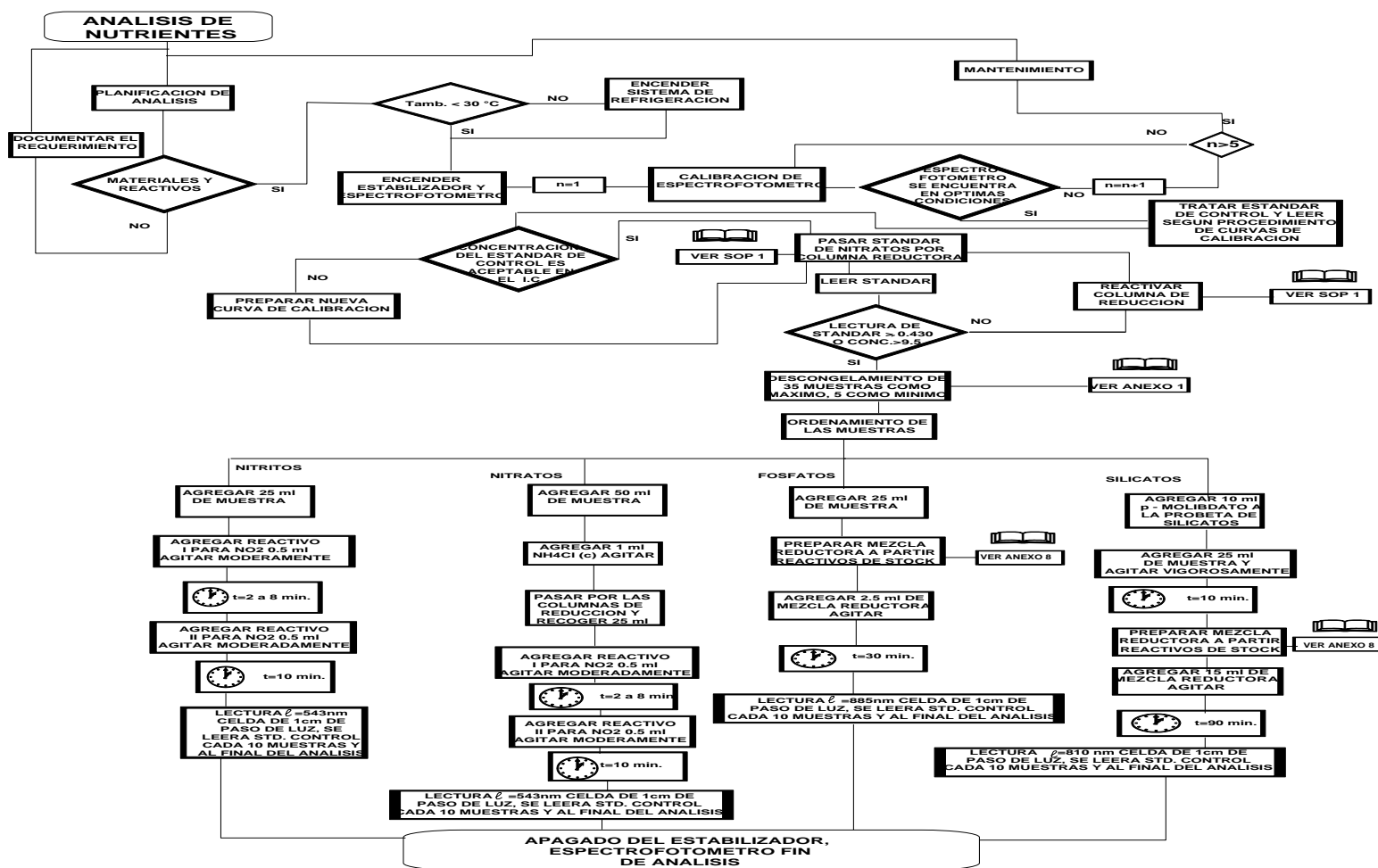
1. Pipetas volumétricas de 1, 2, 5, 10, 20, 25 y 50 mL.
2. Pipetas graduadas de 1, 5 y 10 mL.
3. Fiolas de 50, 100, 200, 250, 500, 1000 y 2000 mL.
4. Vasos de precipitado de 100, 250, 500, 600, 1000 y 2000 mL.
5. Matraces de Erlenmeyer de 125 y 250 mL.
6. Probetas de 50 mL con tapa esmerilada
7. Baguetas
8. Columnas de reducción
9. Espátulas de diferentes tamaños
10. Probetas de 10, 25, 50 100, 250, 500 y 1000 mL
11. Celdas para el espectrofotómetro de 1, 2 y 5 cm
12. Picetas
13. Porta pipetas
14. Secador de material de vidrio
15. Coolers de diferentes tamaños
16. Papel aluminio
17. Recipientes con caño (para el agua destilada)

## 18. Lana de vidrio

### Otros

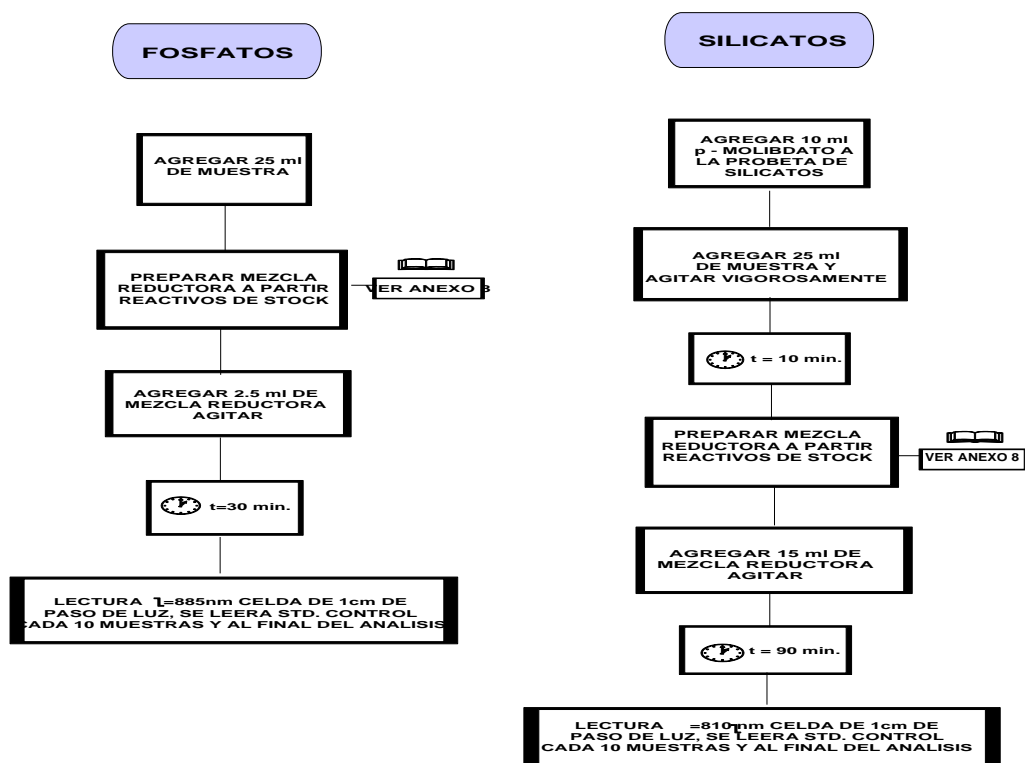
- Espectrofotómetro UV-Vis
- Estufa
- Balanza Analítica
- Desecador
- Equipo de filtración

## Anexo 2 Diagrama de flujo general para los análisis de nutrientes

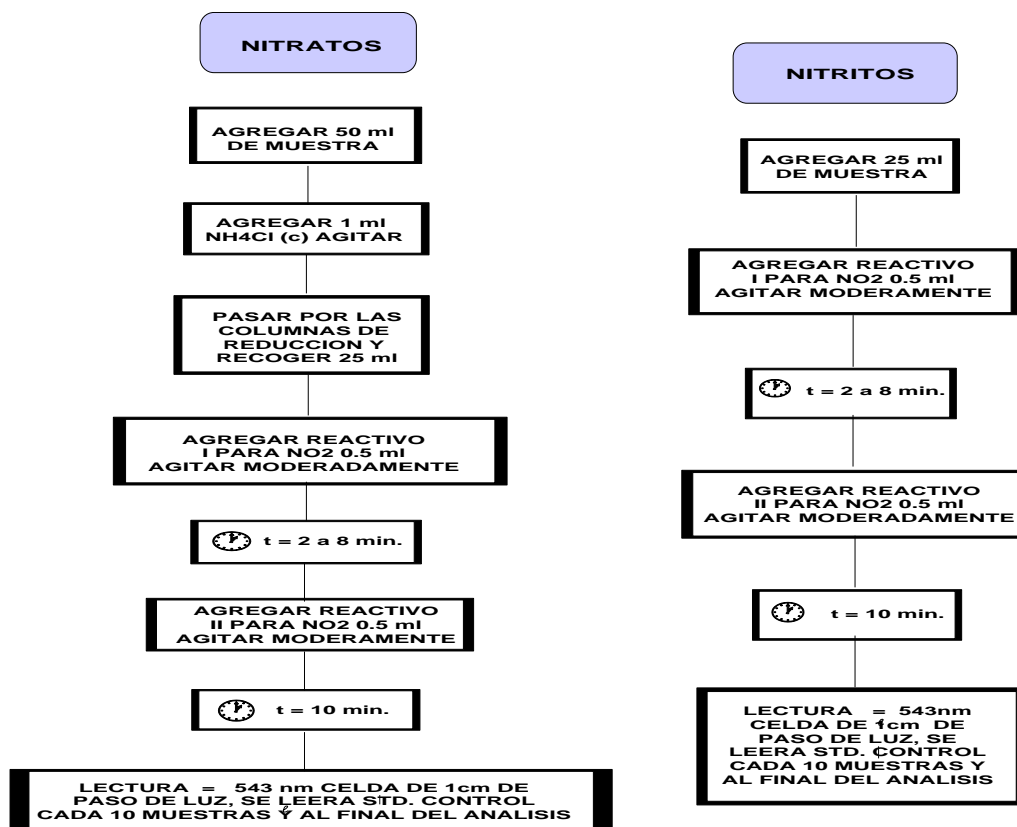




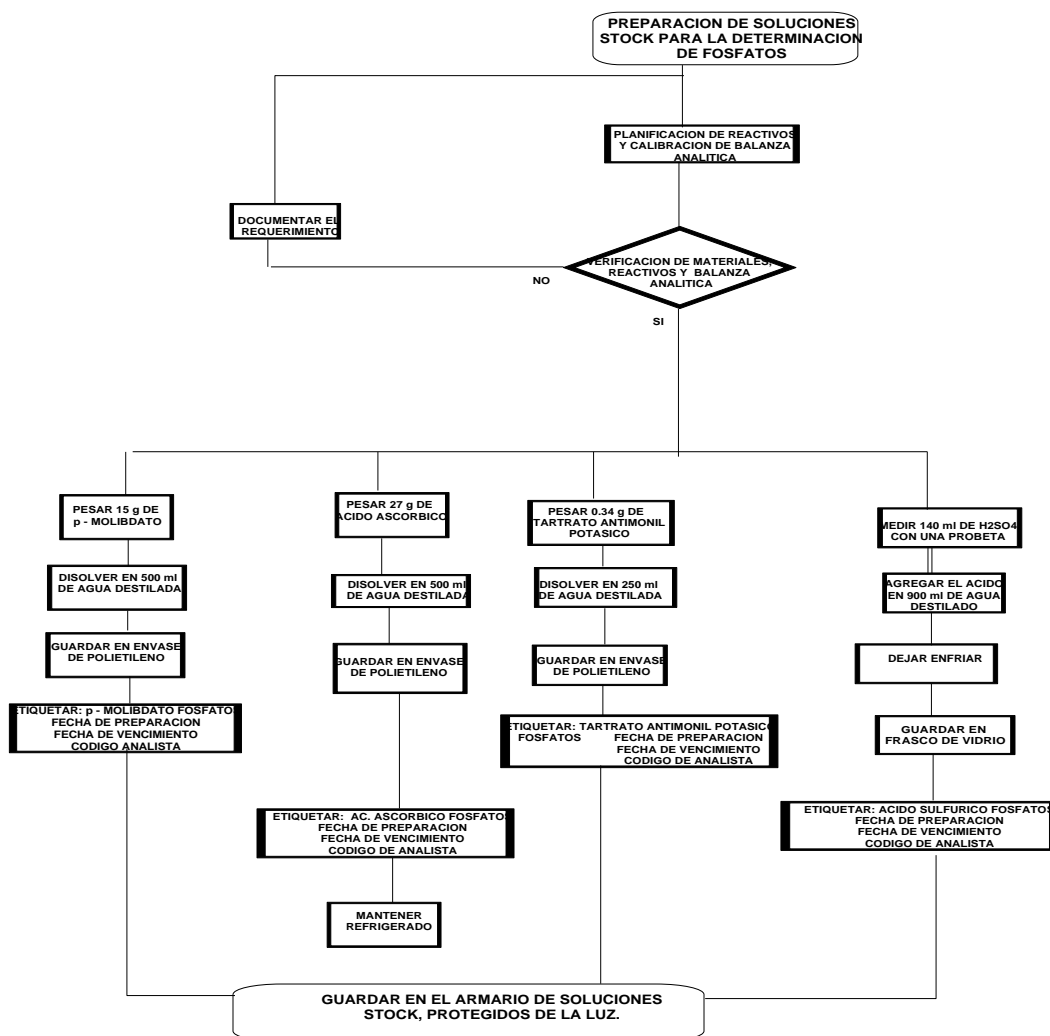
## Anexo 3 Diagrama de flujo para los análisis de fosfatos y silicatos



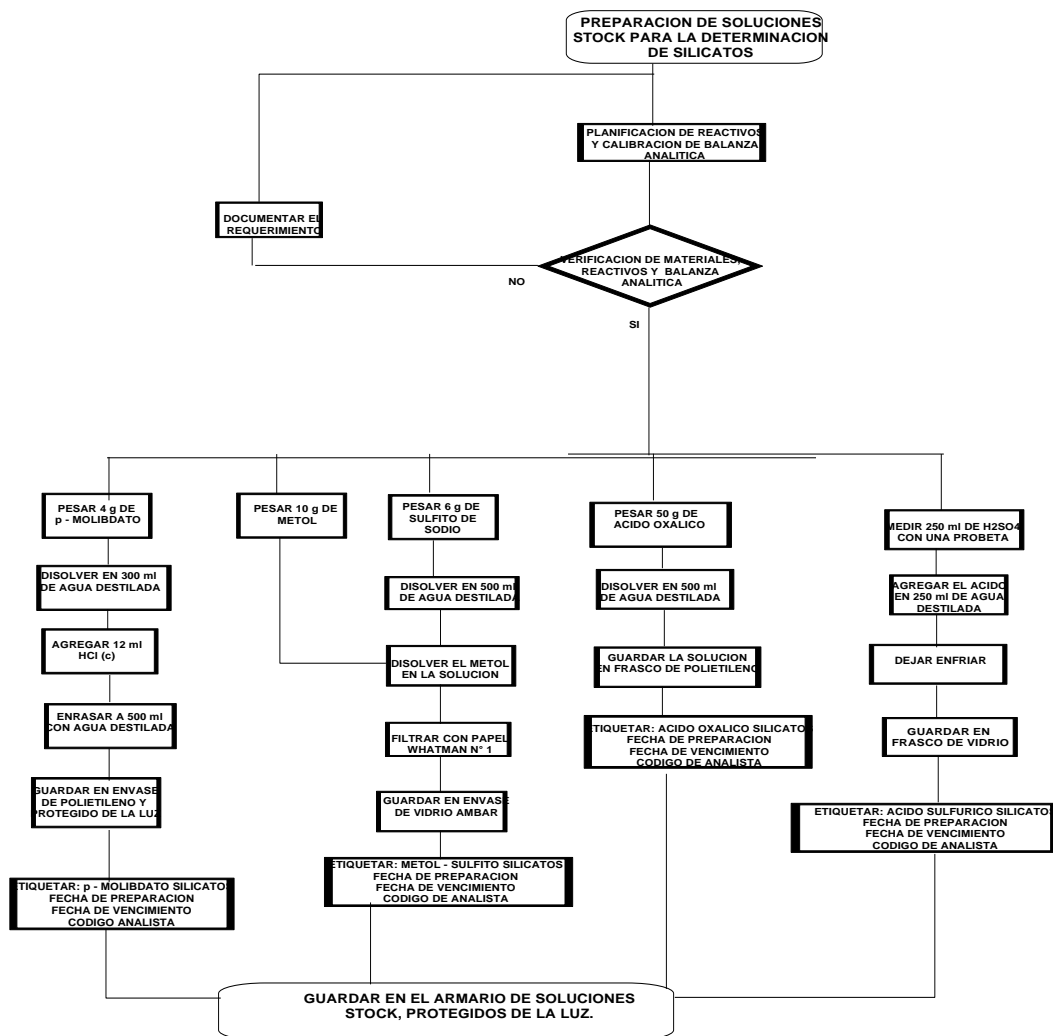
## Anexo 4 Diagrama de flujo de los análisis de nitratos y nitritos



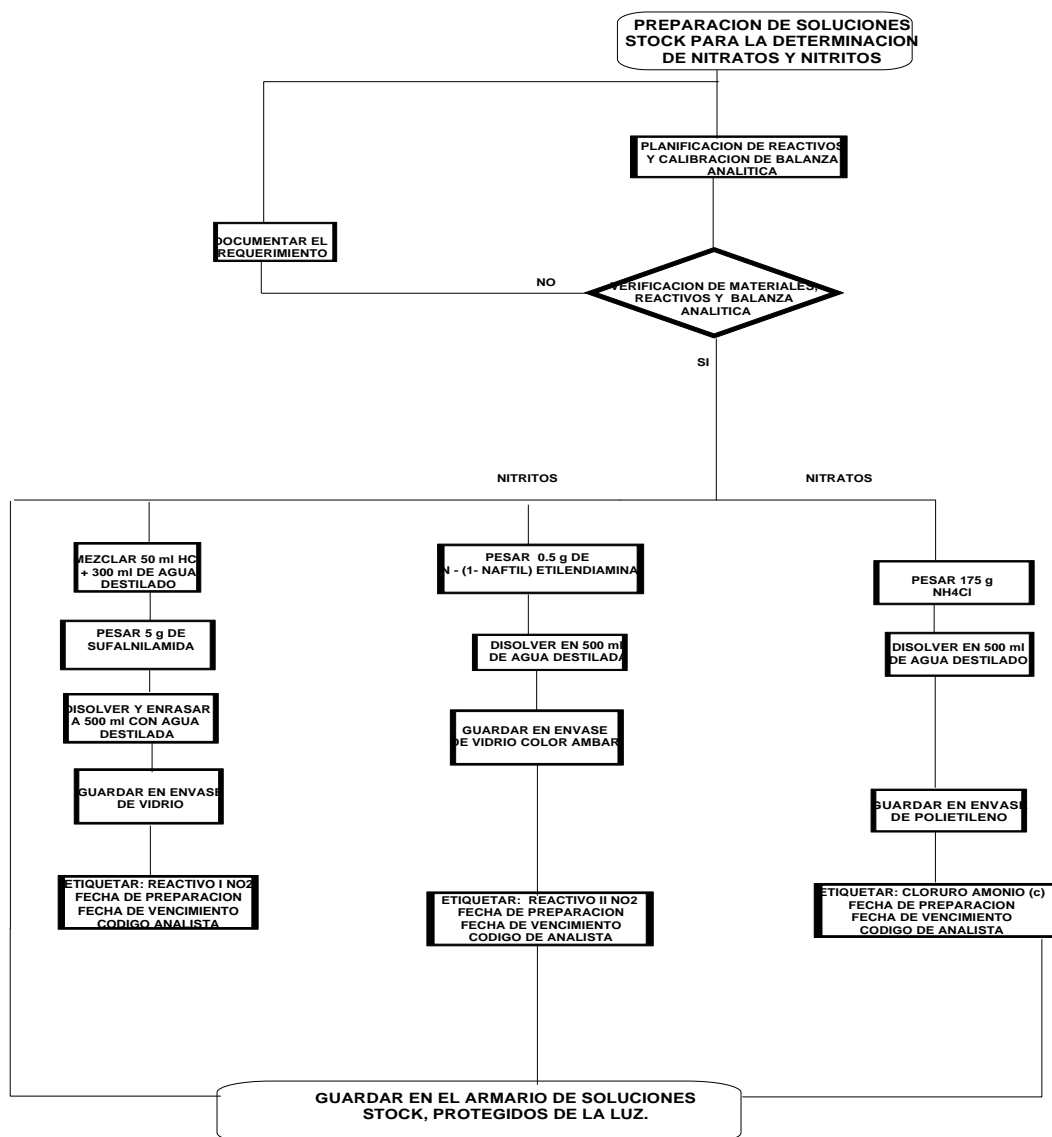
Anexo 5 Diagrama de flujo para la preparación de soluciones stock usados en la determinación de fosfatos



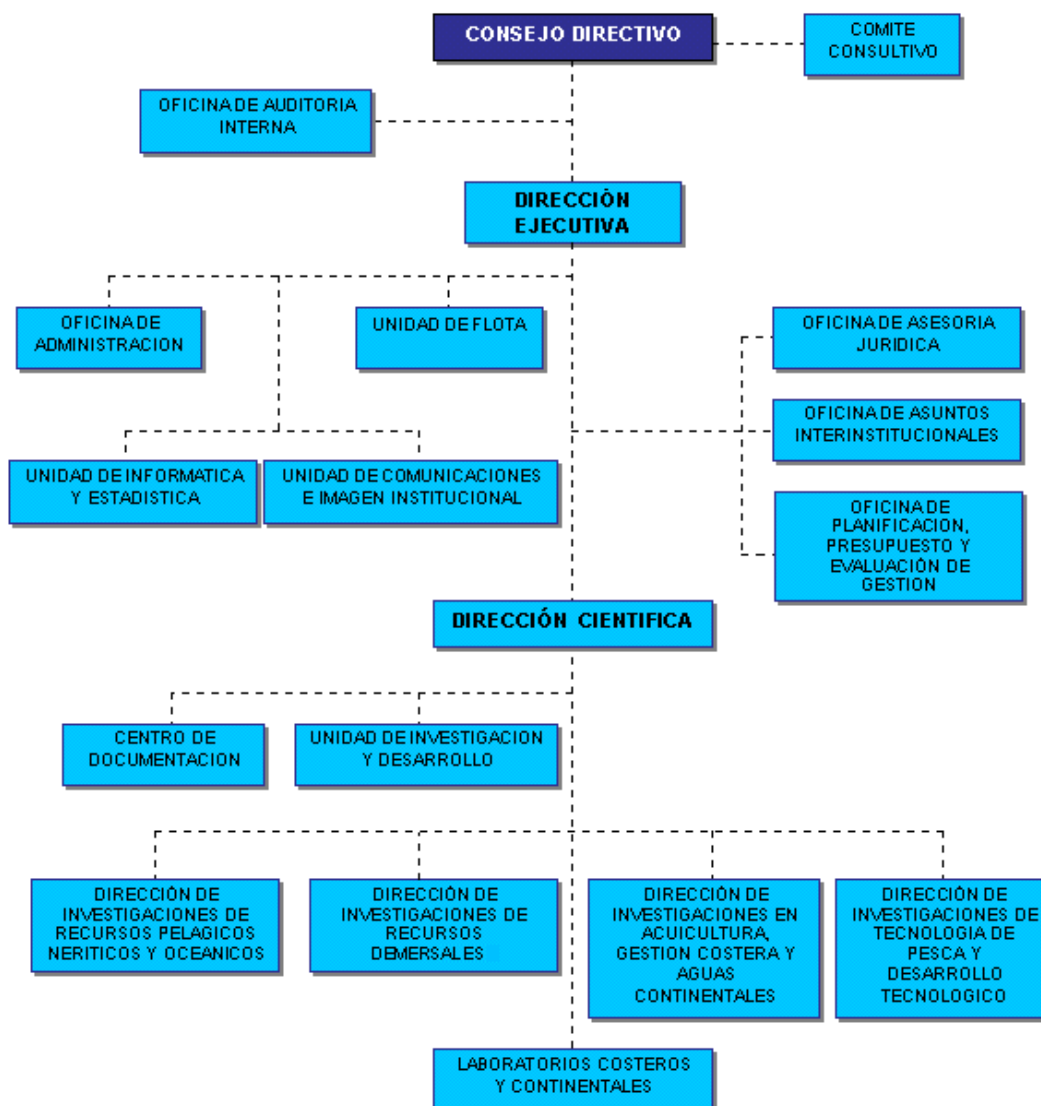
Anexo 6 Diagrama de flujo para la preparación de soluciones stock usados en la determinación de silicatos



Anexo 7 Diagrama de flujo para la preparación de soluciones stock usados en la determinación de nitratos y nitritos



Anexo 8 Organigrama estructural del Instituto del Mar del Perú – IMARPE (D.S. N° 009-2001-PE; 01-03-2001)



## GLOSARIO DE TÉRMINOS

*Afloramiento.* Fenómeno ocasionado por los vientos y las masas de agua en determinadas zonas, produciendo el movimiento vertical del agua. Las aguas profundas son levantadas hacia la superficie y las aguas superficiales se profundizan.

*Aguas Ecuatoriales Superficiales, AES.* Son masas de agua que se encuentran en la zona norte del país.

*Aguas Subtropicales Superficiales, ASS.* Son otro tipo de masas de agua que se extienden en gran parte de la costa peruana. Presentan grandes variaciones térmicas del verano al invierno.

*Biomasa.* Comunidad biótica de amplia distribución geográfica caracterizada por unos tipos biológicos que forman los hábitats tanto de especies vegetales como animales.

*Botella Niskin.* Envase especial usado para el muestreo de agua a diferentes profundidades. Tiene dos tapas, las cuales se cierran a la profundidad deseada y generalmente contiene un termómetro de inversión para determinar la temperatura in situ.

*Clorinidad.* Cantidad de ión cloruro contenida en un litro de agua de mar.

*Desove.* Acción de desovar. Época en que las hembras de los peces y de los anfibios sueltan o ponen sus huevos.

*Detritus.* Resultado de la descomposición de un organismo en partículas.

*Diatomeas.* Grupo de algas pardas unicelulares, que poseen una envoltura silíceea a manera de esqueleto.

*Ecología.* Parte de la biología que estudia el modo de vivir de los animales y plantas y sus relaciones con los seres que los rodean. Estudio de la habitación o morada en relación con sus condiciones propicias para el desarrollo de la vida.

ENSO. Siglas en inglés “El Niño-Southern Oscillation”. Este término agrupa la combinación del componente oceánico “El Niño” y el componente atmosférico que es la oscilación meridional.

*Escala.* Se refiere a la distancia del monitoreo desde la costa peruana hacia el océano, determinado en millas náuticas. Generalmente son tres: microescala, mesoescala y macroescala.

*Estación.* Es el punto exacto de la toma de muestra de agua; puede ser superficial (0 m) u oceanográfica (profundidades estándares).

*Frústulas.* Envoltura a manera de esqueleto que tienen las diatomeas.

*Latitud y Longitud.* Son coordenadas que se utilizan para ubicar un punto dentro del globo terráqueo. Están dadas en grados, minutos y segundos.

*Gradiente.* Relación de la diferencia de una característica que se distribuye con cierta uniformidad entre dos puntos.

*Macroescala.* Cuando la distancia es mayor de 50 millas náuticas de la costa peruana.

*Mesoescala.* Cuando el monitoreo se realiza entre las 5 y 50 millas náuticas.



*Microscala.* Cuando el área de estudio se encuentra dentro las 5 millas náuticas. Zona costera.

*Millas náuticas, mn.* Es la unidad de longitud que se utiliza para denotar la distancia de la costa hasta cualquier punto ubicado en el mar.

*Perfil.* Se refiere al esquema desarrollado antes del monitoreo, en el cuál se indica gráficamente las posiciones de las estaciones superficiales que se realizarán durante todo el monitoreo.

*Picnoclina.* Capa de cambio brusco de densidad.

*Plancton.* Masa de seres vivos, animales (zooplancton) o vegetales (fitoplancton) que flotan en suspensión en las aguas dulces o saladas, generalmente microscópicos.

*Prospección.* Es el monitoreo orientado a un estudio específico, y lleva el nombre de dicho estudio.

*Sedimentos.* Es el suelo oceánico, inmediato a la columna de agua presente en el mar.

*Sistema Béntico.* Abarca todo el fondo marino de la costa hasta las profundidades, tiene diferentes regiones.

*Sistema Pelágico.* Se refiere a todo lo que contiene la superficie del mar.

*Termoclina.* Límite entre dos masas de agua marítimas de temperaturas diferentes.

*Tip.* Son las tapas internas de polietileno, colocadas a presión para asegurar la muestra, evitando el derrame o contaminación de las mismas. Encima se colocan las tapas enroscables.

*Ups.* Son unidades utilizadas para la salinidad cuya equivalencia está dada en tanto por mil, ‰.

*Winche o Cabo.* Es la palabra inglesa para designar a las cuerdas; se ha generalizado su empleo en el lenguaje oceanográfico en español.