

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA



CONTENIDO DE ARSÉNICO EN SUELOS AGRÍCOLAS REGADOS CON AGUAS
RESIDUALES NO TRATADAS.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A:

Magali Jazmín Estudillo Claveria



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

MÉXICO, D. F.

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**



JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: Prof. Natalio Anibal Bascuñán Blaset

VOCAL: Prof. José Luz González Chávez

SECRETARIO: Profa. Ma. del Pilar Ortega Larrocea

1ER. SUPLENTE: Prof. Víctor Manuel Luna Pabello

2DO. SUPLENTE: Profa. Olivia Zamora Martínez

LUGAR DONDE SE DESARROLLO ESTE TRABAJO:

Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) del Instituto de Geografía, UNAM.

Asesor de Tema:
Dra. Ma. del Pilar Ortega
Larrocea.

supervisor Técnico:
M. en C. Ma. del Pilar Fernández
Lomelín.

Sustentante:
Magali Jazmín Estudillo Clavería.



AGRADECIMIENTOS

A la M. en C. Ma. del Pilar Fernández Lomelín por la asesoría técnica y académica en la realización de este trabajo, su apoyo y consejo cotidiano.

A la Dra. Ma. Del Pilar Ortega Larrocea por la asesoría y dirección de esta tesis.

Al Dr. Natalio Bascuñan Blaset por las sugerencias y revisiones de este trabajo.

Al Dr. José Luz González Chávez por la revisión y observaciones de este trabajo.

A la Dra. Silke Cram Heydrich por los valiosos comentarios, sugerencias y su apoyo durante la realización de este trabajo.

A la Dra. Christina D. Siebe Grabach del Laboratorio de Edafología Ambiental (LEA), Instituto de Geología (IG), por sus invaluable comentarios y sugerencias para la realización de este trabajo.

A la Q.F.B. Claudia Hernández del Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA), Instituto de Geografía por su asesoría técnica y capacitación en el laboratorio y digestión de muestras.

A la Q.F.B. Jesabel Hernández Rivera, por el apoyo en el muestreo y el trabajo de laboratorio.

A la M. en C. Kumiko Shimada y al Biól. Víctor Antonio Acosta del LEA, IG, por la realización de los análisis de materia orgánica y pH.

A los compañeros del LAFQA, Instituto de Geografía.

Al Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente (LAFQA) por la beca otorgada.



DEDICATORIAS

Siento que estas líneas no expresan completamente la emoción, el cariño y el agradecimiento que les tengo a todas las personas que han estado conmigo durante todo este lapso de mi vida, por lo que quiero dedicar este trabajo a todas las personas que significan mucho para mí.

En primer lugar quiero dedicar este trabajo a mi **mamá**, por darme la vida, por quererme, aún como soy... por los cuidados, el apoyo, la confianza, por dejarme volar y caer, y volver a emprender el vuelo... gracias por los sacrificios sobre todo este último año, por los desvelos, porque sé que no duermes preocupándote y deseando todo lo bueno para mí. Por ser quien ha guiado mi vida. Gracias mamá. Siempre tendrás lo mejor de mí.

A Jesús, Ene, Bernardo por quererme tal como soy, por consentirme y hacerme sentir como el último escalón de la escalera.

A mi hermana Nayeli y a mis sobrinos Ezequiel y Julio que me han enseñado a enojarme pero también a ser tolerante, saben los quiero mucho y deseo estar con ustedes en todos sus triunfos, en las buenas y las malas cuentan siempre conmigo.

También quiero agradecer a mi familia por respetarme, apoyarme y creer siempre en mí.

A mis amigas Paula, Zoraya, Lourdes, Miriam, Emilia y Paulina, por la inmensa gama de matices... porque me han dejado vivir tantas vidas en una, por estar siempre a mi lado, confiar en mí, apoyarme y consolarme en los momentos difíciles, por ser parte de mis alegrías, mis tristezas y sobre todo porque a pesar del tiempo me consideran su amiga. ¡Gracias compañía Victoria por estos diez años!

A la familia Morales Flores por ser un buen apoyo, por aceptarme sin condiciones y hacerme sentir parte de ustedes. Los aprecio y quiero mucho son también parte de mi familia.

Al I.Q. Reynaldo Ramírez Maldonado por ser mi amigo, por hacerme reflexionar, por considerarme tu hermana, por todas esas charlas y tazas de café... sabes que he aprendido muchísimo de ti. Te deseo lo mejor... ¡Gracias, hermano!

A Judith, Luz, Nidia, Antonio, Arturo, Jorge, Israel por haber confiado en mí y por todo su apoyo, por enseñarme tanto, por todas las inolvidables experiencias que hemos compartido. ¡Espero que jamás dejemos de ser amigos!

A Viridiana, Carmen y Cristina por honrarme con su amistad, por confiar en mí, por enseñarme a trabajar en equipo, por aguantarme y haber hecho que esas noches de trabajo fueran agradables y que realmente valieran la pena. ¡Les agradezco todas esas experiencias!



A Alicia Mejía por toda la paciencia que tuviste, por confiar en mí, por soportarme y brindarme tu amistad, por todo tu apoyo incondicional en los malos momentos y todas las aventuras que hemos pasado.

A Eli, Pato, Maribel y Anita por honrarme con su amistad, por enseñarme que la sinceridad es la base de la amistad, por decirme las cosas cuando estoy mal, por preocuparse por mí y estar a mi lado cuando las necesito. ¡Gracias por dejarme ser parte de ustedes!



ÍNDICE

I. RESUMEN.....	1
II. INTRODUCCIÓN.....	3
III. JUSTIFICACIÓN.....	6
IV. HIPÓTESIS.....	8
V. OBJETIVOS.....	8
Objetivo general.....	8
Objetivos particulares.....	8
1. MARCO TEÓRICO.....	9
1.1 Generalidades sobre el Arsénico.....	9
1.2 Arsénico en el ambiente.....	12
1.2.1 Arsénico en suelos. Niveles naturales.....	15
1.3 Factores que intervienen en la movilidad del arsénico.....	16
1.4 Solubilidad del arsénico.....	19
1.5 Toxicidad del arsénico.....	22
1.6 Fuentes de contaminación con arsénico.....	26
1.7 Impacto ambiental del agua residual en la agricultura.....	30
1.8 Papel del suelo en la transferencia de EPT's y translocación a la cadena trófica.....	33
2. ANTECEDENTES.....	39
2.1 Descripción del área de estudio.....	40
2.2 Sistema de irrigación de agua residual.....	44
2.3 Traslocación de algunos metales a la cadena trófica.....	46



3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	48
3.1 Muestreo de suelos.	48
3.2 Métodos analíticos para determinar arsénico en los suelos.....	49
3.2.1 Procedimiento de digestión de los suelos.....	49
3.2.2 Procedimiento para el pretratamiento de muestras	50
3.2.3 Procedimiento para la preparación y pretratamiento de estándares	50
3.2.4 Determinación de arsénico soluble en NH_4NO_3 en muestras compuestas de suelo	52
3.3. Determinación de algunos parámetros del suelo	52
3.3.1 Medición de pH y Conductividad eléctrica.....	52
3.3.2 Determinación de Materia Orgánica.	53
3.4. Control de calidad.....	53
3.5 Análisis estadístico	53
4. RESULTADOS	54
5. DISCUSIÓN	71
6. CONCLUSIONES.....	81
7. ANEXOS	83
7.1. Información sobre las parcelas muestreadas.....	83
7.2. Esquema de localización de las parcelas muestreadas.....	87
7.3. Resultados de algunos análisis de los suelos.....	88
8. LITERATURA CITADA	93



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Arsenopirita.....	10
Figura 2. Ciclo simplificado de transferencia de arsénico.....	14
Figura 3. Formas químicas de compuestos de As y su transformación en los suelos.....	19
Figura 4. Principales controles en la concentración de metales libres en solución.....	35
Figura 5. Localización del Valle en el estado de Hidalgo.....	41
Figura 6. Esquema de muestreo en la parcela con relación a los canales de riego.....	49
Figura 7. Concentraciones de As total en dos suelos regados con agua residual durante 10 y 100 años, así como en suelos que nunca han sido regados.....	55
Figura 8. Concentraciones de As soluble en NH_4NO_3 en dos tipos de suelos regados con agua residual no tratada por distintos periodos de tiempo.....	60
Figura 9. Valores de pH y conductividad eléctrica en los suelos estudiados.....	61
Figura 10. Contenidos de materia orgánica y carbono orgánico total de los suelos estudiados, regados por distintos periodos con agua residual.....	63
Figura 11. Correlaciones totales y tipo por suelo entre el pH y la CE en los suelos estudiados.....	64
Figura 12. Correlaciones generales y tipo por suelo entre el As total vs. As soluble.....	65
Figura 13. Correlaciones generales y por tipo de suelo entre el As total vs. pH.....	66
Figura 14. Correlación entre la conductividad eléctrica y el As total por tipo de suelo.....	67
Figura 15. Correlaciones generales entre el As soluble vs. pH y entre el As soluble vs. CE.....	68
Figura 16. Relación entre materia y C orgánico del suelo y el contenido de arsénico total y soluble en los suelos estudiados.....	69
Figura 17. Correlaciones por tipo de suelo entre el As total vs. materia orgánica.....	70
Figura 18. Esquema de localización de las parcelas muestreadas que fueron regadas durante más de cien años.....	87



ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Concentraciones de arsénico en cuerpos naturales en Canadá y Estados Unidos (USA).....	13.
Cuadro 2. Dosis letal media del As en ratas (LD ₅₀).....	25
Cuadro 3. Niveles de metales pesados en muestras diversas.....	27
Cuadro 4. Concentraciones de metales pesados en aguas residuales de cuerpos de agua e industrias en México.....	28
Cuadro 5. Contaminación por arsénico total por el consumo de productos de lavandería.....	29
Cuadro 6. Límites máximos permitidos de arsénico total para lodos a ser utilizados en aplicaciones agrícolas.....	30
Cuadro 7. Concentraciones y límites máximos permisibles de As total en algunos tipos de suelo.....	30.
Cuadro 8. Concentraciones máximas permisibles para metales pesados totales en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado.....	32
Cuadro 9. Límites máximos permisibles según la para la concentración de metales pesados totales en las descargas de aguas residuales de uso en riego agrícola.....	32
Cuadro 10. Concentraciones máximas permisibles en el agua potable de México establecidas por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.....	33
Cuadro 11. Concentraciones naturales en suelo, plantas y solución del suelo de elementos metálicos.....	36.
Cuadro 12. Producción de los campos para algunos cultivos irrigados con agua residual, agua fluvial y régimen de temporal en el Valle del Mezquital, Hidalgo.....	43
Cuadro 13. Algunas concentraciones de metales pesados totales en suelos del Valle del Mezquital.....	47.
Cuadro 14. Programación del horno de microondas para la digestión de los suelos.....	50
Cuadro 15. Parámetros instrumentales para la determinación de arsénico.....	51
Cuadro 16. Valores promedio de As total en muestras de suelos no regados con agua residual.....	55.
Cuadro 17. Resultados del anova para las concentraciones de As total en los suelos estudiados.....	56.



Cuadro 18. Concentraciones medias de As total en los suelos con 100 años y de 10 años según su posición con respecto al canal de riego.....	56
Cuadro 19. Valores de As total (mg/Kg) en suelos regados con agua residual por más de 100 años.....	57.
Cuadro 20. Correlaciones entre el arsénico total y soluble en NH_4NO_3 y algunas propiedades edáficas en los suelos estudiados.....	70
Cuadro 21. Concentraciones de arsénico soluble en diferentes extractantes.....	76
Cuadro 22. Coordenadas GPS de las parcelas muestreadas durante el trabajo.....	83
Cuadro 23. Resultados de conductividad eléctrica promedio en muestras compuestas, con distinto tiempo bajo riego con agua residual.....	88
Cuadro 24. Resultados de pH promedio en muestras compuestas, con un tiempo de riego de 100 y 10 años así como muestras que no han sido regadas.....	89
Cuadro 25. Resultados de pH en CaCl_2 en muestras compuestas, con un tiempo de riego de 100 y 10 años así como muestras que no han sido regadas.....	90
Cuadro 26. Resultados de materia orgánica promedio en muestras compuestas que han sido regadas con agua residual durante 100 y 10 años; así como muestras que no han sido regadas.....	91.
Cuadro 27. Valores de pH del filtrado de la extracción de As soluble en NH_4NO_3	92



I. RESUMEN

Se realizó un estudio sobre el contenido y disponibilidad de arsénico en suelos regados con aguas residuales no tratadas en el Distrito de Riego 03 del Valle del Mezquital Hidalgo, México. El estudio se hizo en dos tipos de suelos (Vertisoles eútricos y Leptosoles réndzicos) regados durante más de un siglo e incorporados recientemente al riego. Se determinó el contenido de arsénico total mediante digestión de suelos en horno de microondas y su determinación en espectroscopia de absorción atómica acoplada con generador de hidruros. Dado el bajo contenido del arsénico total, se determinó el contenido de arsénico soluble en la fracción adsorbida únicamente en el extracto de nitrato de amonio (NH_4NO_3) (relación 1:10, suelo: NH_4NO_3). Por otro lado, se estudió el efecto del riego en la acumulación de este elemento en los puntos cercanos a los canales en la parcela. Se determinaron algunas propiedades del suelo como pH, CE (relación 1:5, suelo:agua), MO y C orgánico total (Lichterfelder, 1966) para relacionarlas con los contenidos de arsénico.

Se encontró una acumulación de arsénico total en ambos tipos de suelo debido al efecto del riego con agua residual. Las concentraciones detectadas fueron entre 2.38 y 6.47 mg/Kg en los Vertisoles y entre 1.92 y 3.72 mg/Kg en los Leptosoles regados por más de un siglo. En los suelos regados por aproximadamente una década, las concentraciones fueron entre 0.36 y 1.29 mg/Kg para los primeros y entre 0.85 y 2.45 mg/Kg para los segundo. Se determinaron algunas concentraciones en suelos no regados ni destinados a la agricultura las cuales fueron de 1.13 mg/Kg en promedio para Vertisoles. Sin embargo, para Leptosoles, dos puntos dieron concentraciones mayores a las de los suelos regados por mayor tiempo (5.72 y 8.46 mg/Kg). Esto permite destacar la importancia de establecer niveles de fondo para la zona en un muestreo más extensivo, con el objeto de deslindar el origen geogéneo del antropogéneo.

Las concentraciones de arsénico total se relacionaron directamente con la materia y carbono orgánicos del suelo, principalmente con los Vertisoles ($R^2=0.90$) que tienen una mayor acumulación de ambos por sus propiedades argílicas, también el pH se relacionó con este tipo de suelos. El arsénico total estuvo relacionado con el arsénico soluble principalmente en los Leptosoles ($R^2= 0.71$).



Estas correlaciones indican que suelos diferentes aún cuando regados con el mismo tiempo, tienen distintos poderes de acumulación/solubilización de un mismo elemento debido a su naturaleza.

Se observó una tendencia a la acumulación de arsénico debido al riego proveniente de los canales únicamente en los Vertisoles regados por más tiempo. Es factible que esta acumulación también se de para otros metales asociados a la materia orgánica provenientes del riego, así como sales de sodio, etc. La siembra de dos o tres hileras de plantas amortiguadoras o hiperacumuladoras en estos puntos, podría revertir este efecto.

Los niveles de arsénico caracterizados están por debajo de los contenidos permitidos por diversas regulaciones nacionales e internacionales y se encuentran en los contenidos normales de suelos agrícolas. Se esperaba una mayor acumulación de este metal debido a las diversas fuentes de aporte como las concentraciones detectables en los detergentes de origen doméstico y en los plaguicidas y herbicidas agrícolas usados durante el siglo pasado. Esto abre la interrogante de estudiar si existen posibles vías de fuga de arsénico por lixiviación a mantos freáticos, volatilización o traslocación a la cadena trófica. Sin embargo, se tienen muy poca evidencia bibliográfica sobre la cuantificación de arsénico en este Distrito y el presente trabajo es una aportación importante sobre su detección, posible origen y disponibilidad.



II. INTRODUCCIÓN

Los cambios ambientales debidos a actividades antrópicas, se presentan desde el inicio de la actividad humana; su entendimiento y manejo, han llegado a constituir un reto para los círculos científicos y políticos. La sostenibilidad de la sociedad y de los sistemas de producción requieren de la elaboración de métodos adecuados para la caracterización de los principales procesos ambientales adversos que han originado estos sistemas, así como las recomendaciones de cómo manejar estos procesos con la finalidad de disminuir o al menos mitigar, el peligro que amenaza a la propia salud humana y ambiental.

La contaminación ambiental es uno de los principales problemas que aquejan al mundo en general y se ha incrementado con el desarrollo de la sociedad, la ciencia y la tecnología a partir de la Revolución Industrial. Lo anterior ha provocado acelerados cambios en la movilidad de algunos elementos que naturalmente no estarían disponibles, con la consecuente alteración ecológica. Tal es el caso de muchos minerales metálicos denominados metales pesados y otros que actualmente son llamados en conjunto elementos o más propiamente dicho especies potencialmente tóxicas (EPT's) que incluye a todos los compuestos de elementos metálicos y no metálicos que afectan al metabolismo de los seres vivos por arriba de una concentración límite (Fergusson, 1990). Diversos contaminantes se incorporan a los ciclos biológicos y geoquímicos en los que la atmósfera, el suelo y el agua en especial, resultan contaminados aún cuando la fuente original involucre inicialmente sólo una de éstas fases. México es uno de los países que desde hace varios años por su elevado crecimiento poblacional, ha tenido la necesidad de afrontar serios problemas de contaminación en forma especial en el agua (Jaramillo, 1998; Avilés, 2000).

El agua es un recurso extremadamente escaso en países semiáridos como el nuestro. El rápido crecimiento urbano de la capital ha incrementado la demanda de agua potable. El crecimiento urbano y la industrialización afectan seriamente la calidad de las corrientes de agua ya que es frecuente que las ciudades, descarguen sus sistemas de alcantarillado en los cauces de agua dulce y lo mismo sucede con los efluentes industriales. Como resultado de la creciente demanda de agua potable, su cobertura se ha mejorado mediante la expansión de sistemas de alcantarillado que ha generado grandes volúmenes de agua residual a la que se le ha dado una mayor valoración como un recurso importante. Una disposición inadecuada del agua residual no tratada puede causar serios problemas de contaminación de los acuíferos, mientras que un manejo controlado puede ser una fuente importante para proveer de agua de razonable calidad, la cual se puede utilizar por ejemplo en campos de cultivo. No obstante, es necesario un conocimiento adecuado de la hidrología; de los procesos de filtración, del movimiento y la atenuación natural de los contaminantes que contiene para llevar a cabo un efectivo diseño y manejo de



los sistemas de irrigación con agua residual (Comisión Nacional del Agua (CNA) y British Geological Survey (BGS), 1998).

La eliminación de las aguas negras urbanas es de sumo interés para nuestra sociedad. El agua residual es empleada principalmente para riego agrícola (Jiménez y Landa, 1998), como en muchos países, a partir de que se impidió su depositación directa en los ríos por su contaminación. El agua residual constituye una importante fuente para la irrigación así como para el suministro de nutrientes en la producción agrícola. En México, donde más del 75 % de los suelos agrícolas están en lugares semiáridos y áridos, el agua residual de algunas ciudades que cuentan con un sistema de alcantarillado, es utilizada para la irrigación de los campos agrícolas (Siebe y Cifuentes, 1995). Debido a la creciente disponibilidad de este recurso, aproximadamente 156 450 ha son irrigadas con agua residual, para lo cual se utilizan cerca de 51 m³/s generados por las descargas de alrededor de 30 ciudades, con más de 100 000 habitantes cada una (Jaramillo, 1998).

El agua residual generada por la ciudad de México en 1995 se estimó en 40 m³/s durante la época de secas y de 80 m³/s en la de lluvias (Jiménez, 1995). Esta cantidad de agua se conduce hacia el norte del Valle de México por medio de las siguientes salidas: hacia los ríos Tula y Salado a través de El Tajo de Nochistongo (construido en el siglo XVII), el Gran Canal (a principios del siglo XX), el Emisor Oeste (1960) y el Emisor Central (desde 1970). El agua también es llevada por los viejos y nuevos túneles de Tequisquiác. El alcantarillado que transporta las aguas residuales es variado y sus principales colectores son ríos naturales que cruzan la zona urbana (Jiménez, 1995).

Debido a los enormes volúmenes que se manejan por el tamaño de la capital, considerada entre las más grandes del mundo, México es uno de los países más experimentados en la irrigación con agua residual. A este respecto, los Distritos de Riego 03 y 100 (Tula y Alfajayucan, respectivamente), ambos dentro del Valle del Mezquital, localizado al norte de la Ciudad de México, se consideran como el área más larga y antigua de la agricultura por irrigación utilizando agua residual urbana en el mundo (Siebe y Cifuentes, 1995). Estos Distritos reciben un efluente de aguas negras (que es una mezcla de uso doméstico, industrial, comercial y de lluvia) desde 1912 y constituye la principal fuente de agua para sustentar todo el desarrollo de este lugar, el cual es limitado por la poca precipitación que es de apenas 502 mm en promedio anual (Gutiérrez *et al.*, 1995). Anteriormente, esta zona había sido potencialmente pobre en la agricultura debido a la topografía y al clima semiárido que presenta. El área irrigada creció principalmente entre 1925 y 1938; a fines del siglo pasado, alrededor de 40m³/s de agua residual eran utilizados para cultivar cerca de 85 000 ha agrícolas. En contraste con muchos países industrializados donde únicamente se utilizan efluentes de tratamiento secundario, la combinación de agua residual con agua de lluvia del área metropolitana de la ciudad de México, no recibe ningún tratamiento antes de ser aplicada en los suelos (Siebe y Cifuentes, 1995; CNA y BGS, 1998).



De este modo, debido a que las aguas residuales se aplican sin tratamiento alguno, más allá de ocasionalmente una sedimentación primaria, resulta necesario conocer la dimensión en la que pueden ser incluidas a los suelos agrícolas, sustancias nocivas que afecten su potencial productivo y/o sean absorbidas por los cultivos, incorporándose de esta manera a la cadena trófica. Entre los contaminantes introducidos a los suelos a través del riego con agua residual cruda, se han destacado a los metales pesados ya que tienden a acumularse en los suelos a largo plazo y su remoción de los mismos es prácticamente imposible (Siebe, 1994a).

Se han llevado a cabo estudios en el área del Valle para determinar el nivel de contaminación por metales pesados, particularmente Cd, Pb, Cu, Co, Cr y Zn. Las concentraciones descritas de éstos en agua, suelo y cultivos en el Distrito de Riego 03 varían ampliamente (Siebe y Cifuentes, 1995). En los análisis realizados en tejidos vegetales, agua, suelo, productos animales y sangre humana, se han encontrado presentes en diversas concentraciones aunque no todos se encontraron presentes en todas las muestras analizadas, metales como: Cr, Cd, Hg, Mn y Pb, entre otros (Lara y Franco, 1990). También se ha encontrado que los metales pesados como Cd, Pb, Cr, y Zn introducidos en los suelos del Valle a través del riego con agua residual, tienden a acumularse formando complejos con la materia orgánica en la capa arable de los suelos, disminuyendo su concentración conforme aumenta la profundidad del perfil. Sin embargo, después de 80 años de riego, éstos sólo se encuentran disponibles para las plantas en cantidades moderadas, siendo el Cd el más disponible. Por ejemplo, el Cu se encuentra menos disponible para cultivos como la alfalfa ya que es inmovilizado por la materia orgánica (Siebe, 1994a).

Sin embargo, existen otros EPT's que no han sido foco de atención y estudio los cuales también se pueden haber acumulado a través de los años, como el arsénico (As) que no es un nutrimento esencial y es tóxico para las plantas y animales. A pesar de que el As no es un elemento metálico, comúnmente se incluye dentro de la categoría de metal pesado, debido a su toxicidad y a que es un constituyente común en los minerales metálicos o materiales industriales. Las únicas referencias sobre la cuantificación de este elemento en el área han sido: a) en agua las dadas en un estudio realizado por la CNA y el BGS en 1998 donde describen concentraciones de arsénico en agua de 0.009 hasta 0.36 mg/L y b) en suelo Lucho *et al.* (2003) encontraron una concentración de arsénico total de 0.33 mg/Kg en suelos del área regados en promedio durante 20 años; las concentraciones de As soluble generalmente se encontraron por debajo del límite de detección (0.14 mg/Kg).



III. JUSTIFICACIÓN

La reutilización del agua residual proveniente de la Ciudad de México en la región semiárida del Valle del Mezquital durante más de un siglo, ha resuelto el problema de su confinación. La factibilidad de llevar a cabo un tratamiento de las aguas para poderlas reusar antes de disponerlas no es posible debido a los volúmenes diarios que se generan y se necesitaría la operación de plantas muy grandes, o bien de la diversificación de los sitios de disposición a otras áreas geográficas con plantas menores. Ambas posibilidades no son factibles debido a lo alto de su inversión en un país en vías de desarrollo, a la par que la explotación de terrenos agrícolas en grandes extensiones del Valle ha sido posible gracias al uso de aguas negras en zonas áridas. De este modo, el sistema suelo no sólo es explotado en su aptitud agrícola, sino también en su función amortiguadora y filtradora. Al momento actual, este sistema de producción ha sido sustentable a pesar de que en muchas ocasiones, el agua que llega a las presas no recibe tiempo de sedimentación por exceder los volúmenes para las que fueron diseñadas y las aguas son dispuestas solamente después del recorrido de más de 100 km en el que se oxigenan. Por otro lado, cada vez se incorporan al Distrito más terrenos de riego por lo que inclusive, el agua puede llegar a ser insuficiente.

Dado que no se prevé que existan en un futuro lejano alternativas de tratamiento de aguas, el monitoreo de la calidad de los sitios en las que son vertidas, se hace una necesidad apremiante. Esto con la finalidad de evitar una acelerada degradación de los suelos por contaminación de diversas sustancias contenidas en lodos y aguas como metales pesados y otros EPT's. Entre los primeros, se ha visto que los suelos del Mezquital son constantemente analizados en las concentraciones de elementos traza por el riesgo de su biodisponibilidad en los cultivos que se producen y distribuyen a casi todo el mercado nacional. Sin embargo, algunos otros elementos no han sido todavía caracterizados ni en su existencia o concentración y mucho menos en su biodisponibilidad. Tal es el caso de muchos EPT's. Entre estos elementos, destaca el arsénico que puede tener algunas fuentes importantes de ingreso al sistema, vía los detergentes que son de los principales compuestos que están disueltos en las aguas residuales, así como



de otros aportes difíciles de rastrear como las aguas de desecho industrial. Cabe destacar que existen otras dos vías de aporte en este edafosistema: los plaguicidas que de manera muy generalizada contienen este elemento como principio activo en dosis importantes y, por otro lado, un origen natural del material parental que en esta formación es por principio rico en este elemento.

La irrigación con agua residual representa una fuente valiosa en la producción de la agricultura, sin embargo, pueden resultar en efectos ambientales negativos con su aplicación por largo plazo, debido a la acumulación de metales pesados en los suelos y al aumento de las cantidades en las fracciones fácilmente móviles. Por estos motivos, se tiene que dar énfasis a las investigaciones que dilucidan su presencia, concentración y traslocación en la cadena trófica para tratar de minimizar los riesgos a la salud y la contaminación ambiental.

Debido a que el As no es un nutrimento esencial y es tóxico para las plantas y carcinogénico para los mamíferos; el presente trabajo pretende verificar la existencia de As en los suelos del Mezquital y determinar si las concentraciones encontradas pueden ser atribuidas al agua residual utilizada en el riego, al comparar la capa arable de dos diferentes tipos de suelo con diferente tiempo de riego y establecer si hay acumulación del elemento a través del tiempo como se ha observado para otros metales pesados. Esta información podrá ser referencia para investigar posteriormente procesos de especiación y fraccionamiento del elemento si es que se considera de riesgo para la salud del sistema suelo.

Este objetivo se pretendió alcanzar a través de la cuantificación de As en la capa arable de suelo que ha sido regado con agua residual por 100 y 10 años, así como en suelos no irrigados, además de determinar otros factores edáficos como pH, conductividad eléctrica y materia orgánica. Los metales acumulados en la superficie del suelo se reducen lentamente por lixiviación, el consumo por las plantas y la erosión. Por lo que la evaluación de la contaminación actual del suelo por As en la región de estudio es necesaria para la protección de la función ecológica de los suelos y de la agricultura sostenible.



IV. HIPÓTESIS

Los suelos agrícolas del Valle del Mezquital, Hidalgo, regados con aguas residuales no tratadas, son susceptibles de tener un enriquecimiento de arsénico de origen antropogénico debido a: a) el aporte de este elemento proveniente de los diversos detergentes que son vertidos en toneladas diarias al desagüe; b) el posible uso de diversos plaguicidas agrícolas que tienen como elemento activo compuestos arsenicales, por lo que se espera encontrar concentraciones totales detectables de este elemento.

V. OBJETIVOS

Objetivo general

Cuantificar el contenido de arsénico en suelos agrícolas regados con aguas residuales no tratadas en el Valle del Mezquital, Hidalgo.

Objetivos particulares

1. Determinar las concentraciones de arsénico total y soluble en dos tipos de suelos agrícolas y en dos tiempos de riego con agua residual no tratada.
2. Corroborar si la concentración de arsénico total en la parcela, está influenciada por la cercanía al canal de riego.
3. Cuantificar en muestras compuestas, la concentración de As soluble o fácilmente movilizable para evaluar su posible biodisponibilidad y correlación con el arsénico total.
4. Establecer las concentraciones de As en los mismos tipos de suelo que nunca han sido regados con aguas residuales.



*"... Cuanto más la ciencia se fija en las creencias mágicas,
más se da cuenta de que se trata de informaciones técnicas
embellecidas por la imaginación humana".*

Thomas Bergier

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Generalidades sobre el Arsénico.

El As es un elemento que se ha usado desde el siglo XIII. Se cree que Alberto Magno obtuvo este elemento en 1250 (Azcue y Nriagu, 1994). Paracelso (1493-1541) lo introdujo en la ciencia médica y en 1649, Schroeder publicó dos métodos de aislamiento. El As es un elemento semi-metálico que pertenece a la familia V de la Tabla Periódica (actualmente 15), cuyo número atómico es 33 y su estructura atómica $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$. El As en sus compuestos adopta un carácter ya sea de metal o de no-metal. Las formas aniónicas tienen propiedades de no-metales y las formas catiónicas, propiedades de los metales. Los isótopos del As comprenden un intervalo de masa atómica entre 68 y 80, pero no todos son estables; los compuestos de As ocurren en condiciones naturales solamente bajo la forma del isótopo ^{75}As (Léonard, 1991).

El As es relativamente escaso en la naturaleza pero está extensamente distribuido (ocupa el vigésimo lugar en abundancia en la corteza terrestre y representa el 1.8×10^{-4} % en su peso). Puede encontrarse en cantidades detectables en una gran variedad de especies, en casi todas las rocas, suelos, agua dulce y salada, aire y seres vivos (Fergusson, 1990; Armienta *et al.*, 1993; Bhumbla y Keefer, 1994). Se encuentra combinado en una variedad de minerales formando, por lo común, sales de Cu, Ni, Fe o sulfuros y óxidos tales como arsenopirita ($FeAsS$), que es el más común y el más ampliamente distribuido; realgar (As_4S_4), de color rojo; oropimente (As_2S_3) de color amarillo; cobaltina ($CoAsS$); enargita (Cu_3AsS_4) y arsenolita (As_2O_3). En México, el mineral más común es la arsenopirita (Fig. 1), pero se han identificado otros en menor cantidad como son la tenantita ($Cu_{12}As_4S_{13}$), geocronita ($Pb_{14}(SbAs)_6S_{23}$), boulangerita ($Pb_5Sb_4S_{11}$) y lollingita ($FeAs_2$). En el agua puede encontrarse como arseniato (AsO_4^{3-} , As^{5+}) o arsenito (AsO_2^- , As^{3+}); también existen compuestos metilados de As en el ambiente como resultado de la actividad biológica. Además, están las fuentes antropogénicas tales como: fertilizantes, plaguicidas, emisión de fundiciones y combustión de energéticos fósiles que contribuyen de manera importante a la liberación de As al ambiente (Moreno *et al.*, 1999).

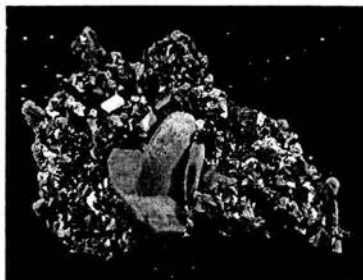


Figura 1. Arsenopirita.

Imagen tomada de <http://www.udec.cl/geologia/extension/arsenopirita.htm>

El As se encuentra como un componente en minerales complejos, principalmente aquellos con contenidos importantes de plomo (Comisión del Fomento Minero (CFM), 1968) por lo que es recuperado como un subproducto en la fundición y refinación de ciertos procesos mineros, sobre todo en la extracción de Cu, Pb, Zn, Au y Ag. En muchas fundiciones el As es considerado como material nocivo en los procesos normales (CFM, 1968; Edelstein, 1985).

Las aplicaciones modernas del As son muy variadas, aunque cada vez se restringe más su uso. Se ha utilizado como medicamento, aunque la mayor parte de la producción de este elemento se dedica a la fabricación de insecticidas, herbicidas y fungicidas. Actualmente se usa como material láser (arseniuro de galio) para convertir la electricidad directamente en luz; para la elaboración del bronce, en la pirotecnia, municiones de plomo, como conservador para la madera, como desecante, rodenticida, en la flotación de molibdeno, agente decolorante en el soplado de vidrio y semiconductores (CFM, 1968; Craig, 1986). El As metálico es usado en aleaciones que no contienen hierro, como aditivo en alimentos de animales y para bañar al ganado con el fin de controlar los parásitos e insectos. La industria lo consume para fabricar aleaciones especiales, como por ejemplo, arseniuros de galio o indio que presentan propiedades semiconductoras en circuitos electrónicos (CFM, 1968; Edelstein, 1985). Las aplicaciones del As en suelos agrícolas incluyen el uso de arseniato de calcio $[Ca_3(AsO_4)_2]$ y arseniato de plomo $[Pb_3(AsO_4)_2]$, en insecticidas empleados a partir de 1800 y hasta 1960 (CFM, 1968; Woolson *et al.*, 1971; Edelstein, 1985). Frecuentemente el ácido arsénico (H_3AsO_4), arseniato de sodio (Na_3AsO_4), metaarsenito de sodio ($NaAsO_2$) y el ácido



dimetilarsínico DMA $[(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}]$ son utilizados como defoliantes, mientras que el metilarseniato disódico DSMA $[\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Na}_2]$, metilarseniato monosódico MSMA $[\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{HNa}]$ y el ácido monometilarsénico MMA $[\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{H}_2]$ que son más tóxicos, se usan como herbicidas en formas organometálicas solubles en agua (Onken y Hossner, 1996) y pueden también estar presentes en suelos agrícolas (Léonard, 1991).

El As es relativamente inerte a temperatura ambiente, pero cuando se calienta al aire arde con llama azulada produciendo trióxido de arsénico. No desplaza al hidrógeno de los ácidos, pero con el ácido nítrico y otros oxidantes enérgicos forma ácido arsénico. También reacciona con los halógenos, azufre y otros metales (Babor e Ibarz, 1964, Emsley, 1991). Además puede ocurrir la reducción de As inorgánico en gas de metilarsina como di- y trimetilarsina $[(\text{CH}_3)_2\text{HAs}]$ y $(\text{CH}_3)_3\text{As}]$ bajo condiciones anaerobias (Léonard, 1991).

Análogamente al P, el As existe en tres formas alotrópicas: gris cristalina (de brillo metálico) ($\rho = 5,73$), que conduce la electricidad como los metales, la cual es estable en las condiciones ordinarias y no se disuelve en sulfuro de carbono. La forma amarilla cristalina es As_4 ($\rho = 1,97$) translúcida y blanda como la cera, se forma al enfriar repentinamente vapor de As, se solubiliza en sulfuro de carbono, se transforma en gris con un ligero aporte energético, calentamiento o exposición a la luz. La forma negra amorfa (sustancia químicamente no definida) es no metálica y por encima de 270°C se transforma en gris (Nriagu, 1994).

La forma gris del As parece no ser venenosa, pero algunos de sus compuestos han sido conocidos como veneno durante siglos por las propiedades tóxicas, por lo que se usa poco en la industria (Craig, 1986). El famoso veneno con olor a ajo conocido desde la antigüedad, es en realidad óxido de arsénico (III) (As_2O_3). Éste se acumula en el hígado, riñones, piel, pelo y uñas y se elimina por la orina (Cébrían *et al.*, 1983). En la antigüedad, se usaron con frecuencia las sales de As como venenos o medicamentos; su uso medicinal se extendió desde su descubrimiento, antes de la era Cristiana, hasta el siglo XX, pues en bajas concentraciones se consideraba terapéutico contra la anorexia, la neuralgia, el reumatismo, la tuberculosis, el asma, etcétera. Algunos compuestos orgánicos de arsénico, se utilizaron a principios del siglo XX en el tratamiento de la sífilis y la tripanosomiasis. El cacodilato y el arseniato de sodio, que son de los compuestos arsenicales menos tóxicos, se usaron para curar enfermedades parasitarias (pelagra, malaria y enfermedad del sueño). Estos compuestos aunque tenían graves efectos secundarios, fueron los primeros antibióticos (Voet *et al.*, 1992). La arsenamina (Salvarsan) que se empleó contra la sífilis fue reemplazada por los modernos antibióticos y prohibida en Estados Unidos en la década de 1950 (Moreno



et al., 1999). La reducción en el uso de los compuestos del As ha aumentado considerablemente en los últimos años; se han incrementado las restricciones así como el desarrollo de nuevos substitutos (Edelstein, 1985).

1.2 Arsénico en el ambiente.

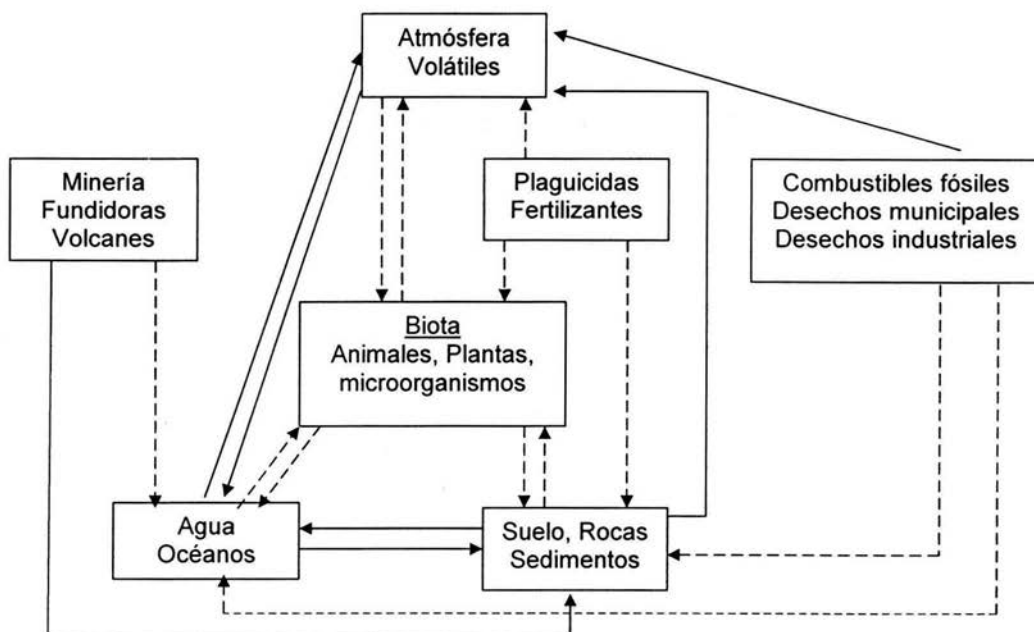
La abundancia del As en la corteza se estima en promedio de 2 a 5 mg/Kg (Galvao y Corey, 1987; Tamaki y Frankenberger, 1992), pero esta abundancia en las rocas puede variar (Cuadro 1). Las rocas ígneas y sedimentarias contienen concentraciones muy variables; por ejemplo, se ha cuantificado en lutitas de origen marino, niveles que varían de 3 a 490 mg/Kg (Welch *et al.*, 1988). En el ambiente, el As es móvil y puede transformarse en diferentes compuestos varias veces antes de inmovilizarse en los suelos y sedimentos (Fishbein, 1987). La especiación es muy importante para los compuestos del As, ya que las formas orgánicas e inorgánicas coexisten en el ambiente y difieren en su toxicidad (Léonard, 1991). El As tiene características calcofílicas, siderofílicas y oxifílicas; esto significa que tiende a unirse al S, Fe y O₂ en procesos geoquímicos (Chapin y Dunbar, 1995). Dependiendo de las condiciones, los compuestos de As pueden transformarse en arseniatos, los cuales se pueden reducir a arsenitos. El arsenito puede ser transformado biológicamente en especies metiladas. El As se recicla en forma importante en la superficie de la corteza terrestre, como en los suelos y en ambientes subsuperficiales (Ferguson y Gavis, 1972; Andreae, 1978; Holm *et al.*, 1979; Aggett y O'Brien, 1985), particularmente en sedimentos (Bowell *et al.*, 1994; O'Neill, 1995). La adsorción en el suelo, la absorción por las plantas, la lixiviación, el transporte por erosión y la reducción a arsinas volátiles, son todos los posibles mecanismos en el ciclo natural del As (Fig. 2) (Onken y Hossner, 1996). El As se presenta en los suelos principalmente en forma inorgánica en fases minerales o también unido a la materia orgánica, puede ser transformado a compuestos orgánicos arsenicales por microorganismos del suelo (Bowell, 1994).



Cuadro 1. Concentraciones de arsénico (ppb) en cuerpos naturales en Canadá y Estados Unidos (USA) (Chapin y Dunbar, 1995).

Material	Soluble	Total
Agua de Río, Canadá		(0.1-5)
Agua potable Nationwide, USA		2.4(0.5-214)
Agua subterránea, USA		17.9 (0.01-800)
Agua de río no contaminada, USA		< 5
Principales cauces Suroeste	(0.5-8)*	(1.0-14)*
Afluentes al Suroeste	(<1.0-52)*	(<1.0-55)*
AGUA DE LAGO		
<2000 TDS		(<1.0-100)
>200 TDS		(<1.0-2000)
Gases volcánicos		10 ³ -10 ⁶
Agua termal		(20-3800) máx. 276 000
Agua de mar, USA		2 (0.15-6)
Rocas		
Caliza		1700(100-20,000)
Arena		2400(600-120,000)
Pizarra y Arcilla		14,500(300-490,000)
Fósforo		22,600(400-188,000)
Rocas ricas en hierro		(1800-2,900,000)
Volcánicas		1500-3000(60-113,000)
Metamórficas		(50-143,000)
Sedimentos		
Río Mississippi		2,600 (600-6,200)
Lago Michigan		(5000-30,000)
Oceánicos		33,700(<400-455,000)
Suelos porosos en áreas no mineralizadas		
Arseniato		(18-49)
Arsenito		(1-7)
Suelos no contaminados, USA		7400
Detergentes sintéticos		(1000-73,000)
Corteza		1500

*Promedio; TDS: Total Dissolved Solids por sus siglas en inglés.



(Tomado de Bhumbra y Keefer, 1994).

Figura 2. Ciclo simplificado de transferencia de arsénico

La producción de As es generada durante la tostación de las menas sulfuradas resultando los polvos ricos en trióxido de arsénico (Babor e Ibarz, 1964). Existen grandes yacimientos naturales de As en China, India, Taiwán, Chile y México (Moreno y Devars, 1999). Los yacimientos polimetálicos explotados por las actividades mineras son ricos en As y pueden contener diversas especies de este elemento. En 1998, los principales países productores de trióxido de arsénico fueron: China, Chile, Ghana, México y Francia (Hinkle y Polette, 1999).



En algunas regiones y ciudades de México como La Comarca Lagunera (en los estados de Durango-Coahuila), Los Azufres (Michoacán), San Antonio (Baja California Sur), Durango (Durango), Hermosillo (Sonora), Zacatecas (Zacatecas), Acámbaro (Guanajuato), Puebla (Puebla), Cuautla (Morelos), Delicias (Chihuahua) y Zimapán (Hidalgo); se han encontrado concentraciones de As en agua subterránea por arriba de los límites máximos permisibles establecidos para agua potable (Méndez y Armienta, 2003). Según Benin y colaboradores (1999), el promedio de As en polvo en algunas ciudades de México fue de 32 $\mu\text{g/g}$ en Chihuahua; 42 $\mu\text{g/g}$ en Monterrey y 113 $\mu\text{g/g}$ en Coahuila. Las concentraciones de As para aguas no contaminadas generalmente son menores a 10 $\mu\text{g/L}$, pero pueden ser mayores en acuíferos cercanos a depósitos minerales naturales ricos en As o en zonas volcánicas (US Dep. Health and Human Services, 1998). La Comisión Nacional del agua encontró concentraciones altas de As en diversas muestras de agua potable del Valle de Zimapán, las cuales se encontraban entre 0.3 y 1.0 mg/L (Armienta *et al.*, 1993).

1.2.1 Arsénico en suelos. Niveles naturales.

En los suelos, la concentración natural de As depende de la roca madre o del sustrato geológico que los originó, si el material no ha sido mezclado o redistribuido por procesos pedogenéticos, viento, agua o glaciación o por actividades humanas. La liberación del As del material parental que da origen mineralógicamente al suelo está determinada, a su vez, por los procesos de formación del suelo o pedogénesis, los cuales son dependientes del clima (precipitación pluvial y temperatura), del pH (ácido-base), del potencial de óxido-reducción (expresado como Eh o como pe^1) y de la actividad biológica (Yan-Chu, 1994).

¹ El pe es el log negativo de la actividad de los electrones y se obtiene al dividir Eh por 59.2 (derivado de funciones termodinámicas). Para representar las condiciones de un sistema se utiliza la función $pe+pH$ (Sadiq, 1997). El valor de pe teórico en la solución del suelo varía entre -9 (extremo reducido) y 16.6 (extremo oxidado), los valores experimentales de pe en la solución del suelo se encuentran entre -6 y 13 (Sposito, 1989).



Por tanto, se ha encontrado una gama bastante amplia de niveles de As en suelos alrededor del mundo, en la mayoría de los suelos se encuentra entre 5-10 mg/Kg (Fergusson, 1990; Bhumbra y Keefer, 1994; O'Neill, 1995). De acuerdo a Lindsay (1979), el nivel de fondo para suelos no contaminados está entre 1 y 40 mg/Kg; Woolson (1983) determinó valores de 0.4 a 100 mg/Kg y Davis y Rosalen (1996) de 0.1 a 97 mg/Kg con un valor medio de 7.2 mg/Kg. Los suelos arenosos suelen contener concentraciones menores que los suelos aluviales y ricos en materia orgánica (Riedel y Eikmann, 1986; Tanaka, 1988).

A nivel internacional, los suelos no contaminados que se utilizan para la agricultura contienen hasta 20 mg de As/Kg suelo (Nriagu, 1994); sin embargo, en México se han determinado valores de fondo entre 5 y 64 mg/Kg (Fernández, 2002), hasta 80 mg/Kg (Gutiérrez y Macías, 1999).

1.3 Factores que intervienen en la movilidad del arsénico.

Una vez liberado de la roca madre por la intemperización, el As, cuando no es precipitado o sorbido, puede llegar a las aguas superficiales y subsuperficiales o a los suelos (Rodie *et al.*, 1995). El movimiento del As en suelos y ecosistemas acuáticos puede describirse como una combinación de reacciones químicas, bioquímicas y geoquímicas que juntas controlan las concentraciones de As soluble en estos sistemas (US Dep. Health & Human Services, 1998). El ciclo biogeoquímico del As en suelos es complejo y está fuertemente relacionado con las reacciones abióticas tanto como con diversos procesos bióticos, que en conjunto determinan su destino (Fig. 3).

La conversión del As de un estado de oxidación a otro en los suelos depende de varias características de los mismos, incluyendo pH, potencial redox y la actividad microbológica (Aggett y O'Brien, 1985; Masscheleyn *et al.*, 1991) lo que afecta en su movimiento, persistencia y (fito) toxicidad. Las especies de arseniato As(V) predominan en los suelos y sedimentos (Bruce, 1995) en ambientes ricos en oxígeno; por ejemplo, el H_2AsO_4^- predomina en suelos ácidos y el HAsO_4^{2-} en alcalinos. Bajo condiciones reductoras, en suelos inundados regularmente, el



arsenito, As(III), es el estado de oxidación estable, pero el As elemental y la arsina (AsH₃) pueden también estar presentes en ambientes fuertemente reductores. En experimentos con suelos inundados se encontraron valores de Eh de -115 mV y bajo estas condiciones, los arseniats se redujeron a arsenitos, por lo que se registró un aumento en la solubilidad (Yan-Chu, 1994). Las reacciones de transformación redox As(III)/(V) influyen sobre las reacciones de adsorción con minerales del suelo, removiendo estas especies de la solución y haciéndolas menos disponibles (Bruce, 1995). Las reacciones que ocurren en los suelos y sedimentos son complejas, debido a que el potencial redox depende de todos los sistemas oxidantes y reductores de los diferentes componentes de estas matrices, por lo que una medición puntual del potencial redox del suelo puede no ser directamente proporcional a la relación As(V)/As (III) (Yan-Chu, 1994).

Aún cuando los compuestos del As tienden a formar complejos insolubles en los suelos y sedimentos, puede ocurrir lixiviación o lavado de estos precipitados en el perfil hacia los mantos freáticos (Fishbein, 1987). La movilidad de As es inhibida por fenómenos de sorción en la superficie de óxidos de hierro hidratados, minerales arcillosos, carbonatos y materia orgánica presentes en los cuerpos receptores (suelos, acuíferos, lagos, etc.) o por su reacción con cationes presentes, con los cuales, forma compuestos insolubles (Hess y Blanchar, 1976).

El As se deposita en los sedimentos principalmente como complejos con oxihidróxidos de Fe (III). Las reacciones subsecuentes están ligadas al comportamiento de la fase de hierro, la cual controla la concentración de As (Cullen y Reimer, 1989). Ocurre algo similar en suelos, los compuestos de As (III), As (V) y los arsenicales metilados (MMAA y DMAA), forman especies muy insolubles por su interacción con los oxihidróxidos que revisten las partículas de arcilla; estas especies no se remueven fácilmente (Woolson, 1983). Por otro lado, el As(V) se adsorbe más rápidamente que el As(III) y el inorgánico más que el orgánico (Léonard, 1991).

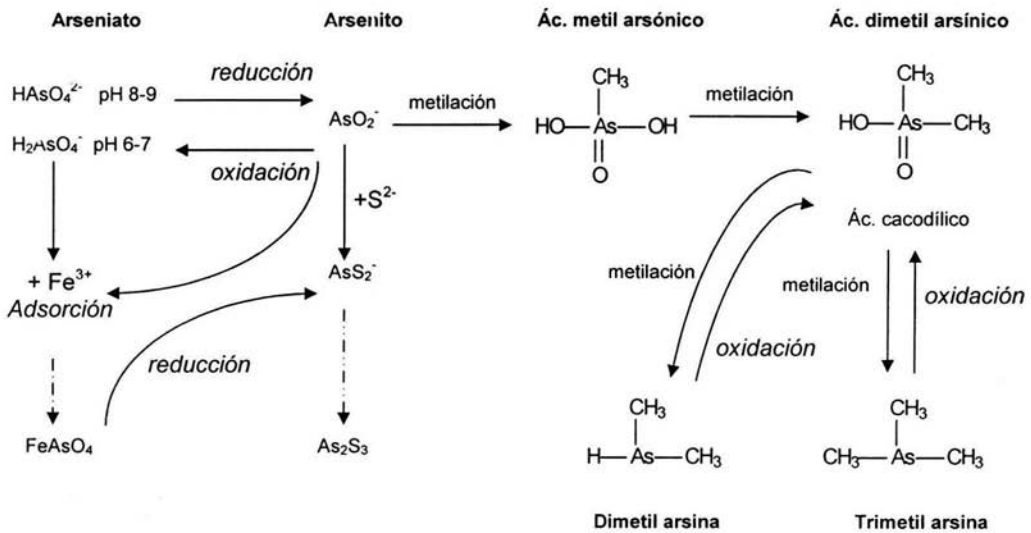
Los arseniats presentan al igual que los fosfatos, una adsorción específica sobre superficies de arcilla y óxidos. Por sus características químicas, el comportamiento del arseniato en suelos es similar al fosfato ya que forman precipitados insolubles con Fe, Al y Ca. En experimentos con columnas se observa que la lixiviación es limitada y el movimiento depende del flujo y volumen de agua que pasa a través del suelo (Gulens *et al.*, 1989). En anaerobiosis, debido a las



condiciones reductoras, el As puede reaccionar con los iones sulfuro producidos en la zona de reducción de sulfatos, dando sulfuros de As, arsenopirita o ambos. Es posible que haya un balance entre especies insolubles, por ejemplo el As_2S_3 con las solubles, como el AsS_3^{3-} . Posteriormente el As se difunde hacia la fase de agua o se coprecipita con la fase reoxidada de Fe (III) en la zona aeróbica (Cullen y Reimer, 1989). Así mismo, la exposición constante al agua y aire favorece los procesos de oxidación que alteran el grado de solubilización de los minerales originales, favoreciendo la formación de minerales secundarios. Los procesos de oxidación se inician en las zonas más expuestas al aire y lentamente van avanzando hacia el interior de la partícula. Por ejemplo, los sulfuros de los metales pesados son insolubles, pero al exponerse a la atmósfera y al agua, lentamente se transforman en sulfatos y liberan EPT's. Estos elementos dependiendo de las condiciones de acidez y potencial redox del medio, pueden formar especies solubles, minerales secundarios insolubles o complejos de sorción en la superficie de diversas partículas, especialmente oxihidroxos y carbonatos (Craw *et al.*, 1999; Roussel *et al.*, 2000). La tasa de filtración del agua, el uso del suelo y el nivel de precipitación, afectan las condiciones redox y la solubilidad del As, determinando su presencia en horizontes más profundos o en aguas subterráneas (Jain y Ali, 2000).

Cuando el suelo contiene una concentración alta de materia orgánica, humedad, temperatura cálida y otras condiciones, puede favorecerse la actividad microbiana (McLean y Bledsoe, 1992). En presencia de microorganismos, que funcionan como catalizadores, puede ocurrir la metilación de oxianiones de As, formando ácido monometilarsónico (MMAA), ácido dimetilarsónico (DMMA), óxido trimetilarsénico, trimetilarsina y dimetilarsina. Las reacciones de biometilación dependen de los compuestos de As y de los microorganismos presentes; se ha descrito la producción de estos compuestos en aguas naturales (Bowell, 1994).

La formación de compuestos orgánicos de As, permite que las plantas eliminen este elemento transformándolo a formas volátiles que se transfieren a la atmósfera o compuestos insolubles que se acumulan en la fase sólida de los suelos o sedimentos (Xie *et al.*, 1989) (Fig. 3). Este tipo de reacciones influye en forma importante en la biodisponibilidad y comportamiento del As en sistemas naturales (Fernández, 2002).



(Tomado de Bhumbra y Keefer, 1994).

Figura 3. Formas químicas de compuestos de As y su transformación en los suelos

1.4 Solubilidad del arsénico.

No se puede hablar de la toxicidad potencial de As sin estudiar las especies presentes en la fase soluble, en los compuestos precipitados y en el complejo de adsorción; así mismo, es importante el estudio de los parámetros químicos y físicos que permiten dilucidar los posibles cambios que pueden ocurrir en el suelo bajo ciertas condiciones ambientales, así como de los mecanismos de transporte de gases, solución o partículas coloidales (Serife *et al.*, 1999).

Los EPT's como el As se encuentran asociados con varios componentes del suelo en diferentes formas y estas asociaciones determinan su movilidad y



disponibilidad. Las formas solubles e intercambiables son consideradas fácilmente móviles y disponibles para las plantas, mientras que los EPT's incorporados dentro de formas cristalinas y arcillosas se consideran aparentemente inactivos. Los mecanismos del suelo que inmovilizan los EPT's de la solución son la precipitación y "porción". Este último término incluye la adsorción, la coprecipitación y la absorción. Los materiales en los que se "sorben" los EPT's son arcillas, oxihidróxidos de metales, principalmente de Fe, Mn y Al y materia orgánica (Kabata - Pendias, 1992). Los complejos de sorción pueden ser relativamente activos o no disponibles, dependiendo de las propiedades físicas y químicas que imperan en distintos suelos bajo determinadas condiciones ambientales. Entre las propiedades del suelo más importantes que pueden influenciar la solubilidad de los precipitados y labilidad del complejo de adsorción son el pH, el p_e y la cantidad y calidad de las partículas de tamaño coloidal, materia orgánica, arcillas y oxihidroxos de Fe, Mn y otros metales (Sposito, 1989). En estudios previos en suelos se han realizado evaluaciones basadas en la concentración total de As o sobre alguna forma extraíble del mismo. Como la química de cada compuesto de As es diferente, es preferible realizar evaluaciones basadas no sólo en la cantidad total, sino también en las especies de As presentes en el sistema (Onken y Hossner, 1996).

Como ya se ha visto, el As presenta varios estados de oxidación: As(V), arseniato; As(III) arsenito; As(0) arsénico y As(III-) arsina. Este último forma el trihidruro de arsénico, AsH_3 , que es un fuerte agente reductor. Cada uno de los compuestos del As puede presentar diferentes niveles de toxicidad y solubilidad bajo las mismas condiciones ambientales. Cuando el pH aumenta o el potencial redox disminuye se lleva a cabo la transformación de As(V) a As(III) y aumenta la concentración del As por la formación de arsenito en solución (Masscheleyn *et al.*, 1991; Onken y Hossner, 1995). Las especies más reducidas del As son mucho más solubles y tóxicas que aquellas en el estado más oxidado. La especie más tóxica del As es el arsenito y se encuentra presente en un intervalo de pH de 4 a 9. En valores de pH muy bajos ($pH < 2$) los iones de otros metales, como Fe, están solubilizados y aumentan también la solubilidad del arsenito. A pH neutro, las dos especies mayormente solubles son arsenitos y arseniatos, las cuales existen como $H_3AsO_3/H_2AsO_3^-$ y $H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}$, respectivamente. En un ambiente reductor (-0.2 a 0.1 V) se encuentra en un estado de reducción de 3-, 0 y 3+; mientras que en ambientes oxidantes (0.2 a 0.5 V), forma compuestos en los que su estado de oxidación es 5+ y la solubilidad es muy baja (Léonard, 1991; Onken y Hossner,



1996). En sistemas acuosos, los dos estados de oxidación son comunes. Sin embargo, el arsenito es la forma común en condiciones reductoras, las cuales se encuentran en aguas subterráneas profundas y en sistemas magmáticos e hidrotérmicos; mientras que el arseniato domina en aguas superficiales y aguas subterráneas someras y en la mayoría de las aguas de los ríos (Mok y Wai, 1994). Bajo condiciones moderadamente reductoras (0-100 mV) la solubilidad del As está controlada por la disolución de oxihidróxidos de Fe por la liberación de las especies de As (V) que estaban sorbidas. A un potencial de -200 mV, las concentraciones de As (III) aumentan drásticamente (Masscheleyn *et al.*, 1991) ya que disminuye la cantidad de As sorbido. Si las condiciones de inundación se prolongan, la concentración de As soluble disminuye por la sorción de As (III) o precipitación de las fases sólidas de sulfuros que lo contienen (Jones *et al.*, 2000).

En presencia del ion Mn^{4+} , el arsenito, As (III) puede ser oxidado a arseniato As(V), siendo éste, el principal aceptor de electrones en esta oxidación (McLean y Bledsoe, 1992; Chapin y Dunbar, 1995). Los óxidos e hidróxidos de hierro (Fe(III)) tienen una gran afinidad con ambos estados de oxidación As(III) y As(V). La forma de As reducida puede lixiviarse más fácilmente dado su alta solubilidad; sin embargo, la reducción cinética es lenta. Se ha descrito que los compuestos de arsenitos son de 4 a 10 veces más solubles, móviles y tóxicos que los compuestos de arseniatos (McLean y Bledsoe, 1992; Van Herreweghe *et al.*, 2003). Además, el arsenito forma iones complejos con cloro en un intervalo de pH de 6 a 12 y forma iones complejos y coloides con el azufre en sistemas geotérmicos (Chapin y Dunbar, 1995). El arseniato, es fácilmente sorbido por óxidos de hierro, manganeso y aluminio, así como por sedimentos de partículas muy finas. La máxima adsorción de As(V) en caolinita y montmorillonita ocurre a pH 5. La adsorción de arseniatos por aluminio y óxidos de hierro es a un pH entre 3-4 y va disminuyendo conforme éste aumenta. La adsorción de arsenito en caolinita y montmorillonita también depende del pH y puede ocurrir entre un pH de 3-9; la máxima adsorción por óxidos de Fe ocurre a pH 7 (McLean y Bledsoe, 1992). Los fenómenos de sorción dependientes del pH también afectan el transporte del As. En ambientes neutros o ácidos, el As (V) se sorbe fuertemente, mientras que el As (III) lo hace más débilmente (US Dep. Health & Human Services, 1998). Esto explica porqué, a pesar de los altos valores de solubilidad predichos teóricamente para el As, las concentraciones en extractos con agua pueden resultar mucho menores (Haswell *et al.*, 1985).



1.5 Toxicidad del arsénico.

Una especie se considera tóxica cuando afecta al metabolismo de los organismos y está disponible solamente cuando por su estado físico, polaridad, solubilidad y/o tamaño de partícula puede ser transportada por aire o agua y debe estar en una cantidad tal que supere la capacidad amortiguadora del medio y los mecanismos de defensa de la biota (Gutiérrez y Macías, 1999). El As tiene diferentes grados de toxicidad dependiendo de la especie, ruta, duración, dosis y tiempo de exposición, así como de la susceptibilidad individual y local de los tejidos (Nriagu, 1994). La toxicidad depende también del estado físico del compuesto, ya que para interactuar con el metabolismo, el As debe estar en forma de gas o disuelto (Tamaki y Frankenberger, 1992) o como sólido (dependiendo del tamaño de la partícula). La similitud con el fósforo y la afinidad del As con el azufre, con el cual forma enlaces covalentes, son dos mecanismos que explican su toxicidad en los organismos (Gorby, 1994). También intervienen otros factores, tales como: la tasa de absorción celular, la de eliminación, la capacidad de metilación y las características propias del individuo. A continuación se enumeran en orden decreciente de toxicidad a los compuestos más comunes que se han detectado en el ambiente: arseninas (3-) > arsenitos (3+) > arsenóxidos (3+) > arseniatos (5+) solubles > arseniatos (5+) insolubles, compuestos orgánicos arsenicales > arsénico en su estado elemental. Algunos compuestos parecen ser no tóxicos en cualquier concentración (Galvao y Corey, 1987; Gorby, 1994).

En los vegetales, la toxicidad del As está relacionada con la concentración de As soluble. Por ello, los herbicidas que contienen arseniato de sodio y trióxido de As son tóxicos tanto para las hierbas que se quiere eliminar, como para los cultivos de interés. El As reduce el crecimiento de las plantas, produce plasmólisis celular y reduce la concentración de K, Mn, P y Ca en las raíces (González-Moreno, 1999). En los animales, el As se concentra principalmente en el hígado, piel, riñones, bazo, pulmones y tracto intestinal. La intoxicación aguda produce diversas alteraciones dérmicas (melanosis), neurológicas (convulsiones, coma), intestinales (diarrea, vómito, anorexia), hepáticas (cirrosis), renales, sanguíneas (anemia) y cardíacas (fibrilación ventricular, taquicardia). La exposición prolongada al As causa cirrosis y neoplasia hepática y cáncer en seres humanos, además de hepatomegalia, degeneración celular, ictericia y fibrosis en perros y ratas. El envenenamiento crónico con As provoca, además de cáncer de piel, riñón, hígado y vejiga, alteraciones en la piel (hiperqueratosis de manos y pies; gangrena, "pie negro"), conjuntivitis, acrocianosis, polineuritis, enfermedades vasculares, así como un incremento de porfirinas en la orina (Armienta *et al.*, 1997; Moreno *et al.*, 1999).



El arsenito es un potente inductor de la síntesis de proteínas de choque térmico (*heat shock proteins*), de oxigenasas implicadas en la biosíntesis del grupo hemo y de metalotioninas. La administración aguda de arsenito disminuye el contenido hepático del citocromo P-450 microsomal e incrementa la excreción biliar de bilirrubina. La exposición combinada al As (III) y Cd potencia la hepatotoxicidad, mientras que una alta concentración de zinc (1 mmol/Kg) protege al hígado contra el arsenito, probablemente por la inducción de metalotioneínas (Moreno *et al.*, 1999).

Las formas orgánicas de As se encuentran comúnmente en organismos marinos. Se considera que en ellos, el proceso de metilación es un mecanismo de desintoxicación metabólica de As inorgánico (Cullen y Reimer, 1989; Geiszinger *et al.*, 1998). Los compuestos de As inorgánico son más tóxicos que los compuestos de As orgánico (DMMA y MMAA) (Galvão y Corey, 1987).

La metilación de As a partir del MMAA y DMMA es menos tóxica e inclusive, los compuestos de As arsenocolina (AsC) y arsenobetaina (AsB) son considerados como no tóxicos (Charterjee *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 1996). Por esto, los análogos arsenicales de la colina y la betaína se usan en suplementos alimenticios para animales, sin que se hallan observado efectos tóxicos. La aparente no toxicidad de estos compuestos puede atribuirse a su incapacidad para unirse a los grupos sulfhídrido y a su resistencia a la conversión metabólica hacia formas más tóxicas. Se ha descrito que al proporcionar en la dieta de animales o seres humanos compuestos organoarsenicales incluidos en peces, crustáceos y algas marinas, los compuestos se excretan rápidamente en formas que, en esencia, no cambian (Craig, 1986).

Tal como se ha expresado antes, la toxicidad del As depende claramente de su estado de oxidación: el As trivalente es alrededor de 60 veces más tóxico que el As pentavalente (Fergusón y Gavis, 1972). En los mamíferos, los arsenicales trivalentes son al menos 100 veces más tóxicos que los derivados pentavalentes. Los mecanismos tóxicos del arseniato ((AsO_4^{3-}) As (V)) son menos conocidos que los del arsenito As (III), pero se sabe que los primeros no reaccionan tan fácilmente con los grupos sulfhídrido de las proteínas como lo hace el segundo. La inhibición enzimática de este tipo resulta reversible con un exceso de glutatión, cuando se enlaza a un solo grupo sulfhídrido, pero no cuando es a causa de la formación de un puente entre dos grupos cercanos, como sucede con la piruvato oxidasa; en estos casos, el 2-3 dimercaptanopropanol reacciona con los derivados, formando un



compuesto arsenical excretable, por lo que puede funcionar como antídoto. El arseniato como se dijo anteriormente, es muy semejante al fosfato mineral esencial, en cuanto a estructura y reactividad, por lo que ingresa en la mayoría de los organismos a través del sistema de transporte del fosfato; reemplaza al fosfato en las reacciones de fosforilación a través de un proceso llamado arsenólisis y da como resultado la formación de un éster inestable de arseniato de ADP, en lugar del éster fosfato, ATP (Environmental Protection Agency (EPA), 1985; Craig, 1986; Stryer, 1995; Moreno *et al.*, 1999). También se ha sugerido que el As (V) se reduce metabólicamente a As (III) e interacciona con los grupos tiol. Se ha descrito de igual forma la oxidación *in vivo* de As (III) a As (V) en algunos mamíferos (Craig, 1986).

A continuación se mencionan algunos ejemplos de intoxicaciones masivas por As recopiladas por Moreno *et al.* (1999):

- A principios del siglo XX, en Manchester, 6000 británicos resultaron envenenados al beber cerveza elaborada con piratas férricas contaminadas con As. Las piratas se utilizan para hacer el ácido sulfúrico empleado en la fabricación de la glucosa con que se elaboraba la bebida.
- En 1955, se intoxicaron más de 12 000 niños japoneses, de los cuales murieron 130, debido a la contaminación con As del fosfato de sodio usado para la fabricación de fórmulas para lactantes.
- En la zona de La Laguna, en Coahuila, México, es endémico el envenenamiento crónico por As, debido a la ingesta de agua contaminada. La concentración de As total en esta zona es de 0.4 mg/L, que es casi 10 veces mayor al límite permisible que es de 0.05 mg/L. Estudios en la población de esta zona han determinado un valor en orina de 489 µg As/g de creatinina, cifra 25 veces mayor a la encontrada en poblaciones aledañas no expuestas al As.

Armienta *et al.* (1997) describieron que en la zona del Valle de Zimapán, México, los habitantes han sido expuestos a diferentes concentraciones de As en agua potable, desde trazas (<0.014mg/L) hasta 1.09 mg/L. En estudios realizados en el cabello de la población; se ha encontrado que la mayoría de las personas presentan una concentración promedio de 8.55 ± 3.56 mg/Kg, que se encuentra al menos 6 veces por arriba de la norma internacional (los niveles normales de As en cabello están entre 0.30 a 1.75 mg/L) y algunos individuos mostraron concentraciones por arriba de 15 mg/Kg.



Por otro lado, la exposición al As incluye fuentes naturales e industriales. Se ha descrito que la mayor exposición ocupacional ocurre en diversas etapas de la industria de la minería, especialmente en las plantas de fundición de metales no ferrosos que utilizan minerales arseníferos (Galváo y Corey, 1987; Nriagu, 1994). Los niveles tóxicos pueden ocurrir como resultado de un solo evento o por una lenta acumulación durante periodos prolongados de tiempo (Stolz y Oremland, 1999). Las rutas más comunes por las que el As llega a los seres vivos son: la ingestión de agua proveniente de acuíferos que tengan contacto con estratos ricos en As y agua contaminada por desechos industriales, mineros o agrícolas (Hughes *et al.*, 1980). Otras fuentes de contaminación potencial de As son los humos, polvos o neblinas, el uso de plaguicidas y los alimentos contaminados o que se han cultivado con agua o en suelos ricos en As disponible (Nriagu, 1994).

La agencia internacional de investigación sobre el Cáncer, la EPA y el Programa de Toxicología Ambiental de los Estados Unidos, han clasificado al As como un carcinógeno humano (Craig, 1986). También hay evidencia epidemiológica de que el As inorgánico puede causar cáncer en pulmón y piel, particularmente relacionados con exposición ocupacional (Galváo y Corey, 1987). En cuanto a los compuestos organoarsenicales, los resultados de laboratorio no sugieren que puedan ser carcinogénicos; aunque tampoco se han realizado estudios epidemiológicos a este respecto (Craig, 1986). La dosis letal media (LD₅₀) en ratas para algunos compuestos de As se muestra en el cuadro 2.

Cuadro 2. Dosis letal media del As en ratas (LD₅₀).

COMPUESTO	LD ₅₀ (mg/Kg)
Trióxido de arsénico	14
Arsenito de potasio	14
Arseniato de calcio	20
Arseniato de plomo	20
Ácido monometilarsónico	700-1800
Ácido dimetilarsínico	700-2600
Arsenobetaina	>10,000
Arsenocolina	6500

Datos tomados de Le y Ma (1997) y Lehman (1951).



1.6 Fuentes de contaminación con arsénico.

De manera general, se calcula que la contaminación mundial por metales pesados excede a la contaminación combinada por desechos radiactivos y orgánicos (Nriagu y Pacyna, 1988). Se detectan valores elevados de metales pesados en las cercanías de sitios de desperdicio municipal e industrial y en diversos tipos de suelo, incluyendo los agrícolas. En el cuadro 3 se muestran las concentraciones de varios metales pesados que se encontraron en la atmósfera, plantas, cenizas vegetales, suelos, fertilizantes, polvos, cuerpos de agua dulce, ambientes marinos y aguas negras. Una característica común de algunos metales como Al, Cd, As, Pb, Cr, Hg, Cu, Fe y Mn es que, independientemente de que sean o no esenciales, son fuertes fitotóxicos cuando se encuentran en exceso. La contaminación con estos metales suele inhibir el crecimiento y producir toxicidad en las células vegetales, que origina la muerte de las plantas. Se considera que "concentración tóxica" de un metal pesado es aquella que inhibe de manera significativa la actividad metabólica y reduce el crecimiento y desarrollo de la planta sin inducir la muerte. A menudo no se identifica con certeza la toxicidad de un metal en las plantas, ya que puede ser resultado de una interacción compleja de los principales iones tóxicos con otros iones esenciales o no esenciales. A la fecha no ha sido posible distinguir entre los efectos primarios o secundarios de los metales tóxicos en el metabolismo vegetal, ya que se desconocen las moléculas receptoras y los procesos "blanco" para los diferentes metales (Kabata- Pendias, 1992; González, 1999).



Cuadro 3. Niveles de metales pesados en muestras diversas.

Metal	Atmósfera de países de Europa y América (ng/m ³)	Lagunas y ríos (ppm)	Océanos (ppm)	Suelos orgánicos y minerales (ppm)	Plantas (ppm)	Cenizas de bosques (ppm)	Fertilizantes fosfatados (ppm)	Aguas negras, municipales y residenciales (mg/cápita/día)	Polvos residuales de incineraciones municipales (ppm)
Zinc	10-16000	2.5	8*10 ⁻⁶	50-66	59-180	1450	50-1450	0.6-180	nd
Plomo	0.2-13000	>4	0.11	17-44	0.1-28	450	7-225	0.71-50	nd
Cobre	3-4900	2.2	1.5*10 ⁻³	20-350	4-35	200	1-300	1.2-83	1700
Cromo	1-1100	nd	Nd	nd	0.4-3.2	Nd	66-245	0.1-36	490
Cadmio	0.5-620	nd	6*10 ⁻³	0.2-0.9	0.4-2.7	8	7-170	0.05-7.3	1500
Níquel	1-120	2.2	2.1*10 ⁻³	16-70	1-5	200	7-32	0.45-36	150
Arsénico	1.5-53	0.18	Nd	nd	Nd	nd	2-1200	0.45	nd
Mercurio	0.01-11.2	0.09	Nd	0.07-0.16	Nd	nd	0.01-0.12	0.03-3.8	nd

Nd, no detectado.

Datos obtenidos de Moreno y Devars, 1999.

Por otro lado, el cuadro 4 reúne datos de la presencia de metales pesados en desagües y aguas residuales a partir de diversas industrias existentes en México. Es interesante observar que la curtiduría y la galvanoplastia generan mayor cantidad de metales pesados que otras actividades industriales consideradas tradicionalmente como contaminantes, como la petroquímica y la industria hulera (Moreno y Devars, 1999). Varios compuestos orgánicos e inorgánicos del As se utilizan en insecticidas, herbicidas, aleaciones, fibras ópticas, etc., y en agentes preservadores de madera, por lo que pueden ser encontrados en residuos industriales y en los residuos de aguas de ciertas fábricas pudiendo causar contaminación (Nriagu, 1994; Moreno y Devars, 1999). Aún con esto, las concentraciones de metales pesados en la solución del suelo son usualmente muy bajas (10⁻⁸ mol/L). En suelos contaminados por las actividades minero-metalúrgicas, las concentraciones de As total llegan a ser de 2 600 mg/Kg de suelo (Meharg *et al.*, 1994; citado por LAFQA, 2002). Algunos suelos contaminados de Inglaterra, Canadá, Japón y Hungría, ya sea por industrias metalúrgicas o químicas, o por aplicación de plaguicidas arsenicales, han llegado a contener hasta 0.2 % de As (peso seco). Las industrias que presentan mayores emisiones de As son las de los fertilizantes, plaguicidas con arseniato de plomo (ahora en desuso) y a través de la combustión de energéticos fósiles.



Cuadro 4. Concentraciones de metales pesados en aguas residuales de cuerpos de agua e industrias en México* ($\mu\text{g/L}$)

Industria / Sistema	Al	As	Cd	Cr (total)	Cu	Hg	Fe	Ni	Pb	Zn
Textil				300	300		5600			100
Curtidora				260 - 780						
Vitivinicola							1700 - 9500			
Río Blanco		2-18		50-400	10-50	2-8		40-120	0.0-35	20-120
Presa Tuxpango	30			5			6	38		
Metal mecánica		0.0		280	600		1500		120	
Galvanoplastia	1750		4	73000	6400		12500	74	220	1260
Polímeros sintéticos	30		20	40		89		0.0	16	0.0
Petroquímica secundaria		0.0		120	70	157		0.0	0.0	0.0
Hulera	167	0.0	2	0.0	21	0.0			9	161

* Los valores mostrados se obtuvieron de empresas aisladas y no necesariamente representan el promedio de la industria respectiva.

Datos obtenidos de Moreno y Devars, 1999.

La contribución a la contaminación de origen residencial (no industrial) por metales pesados es significativa. Los detergentes son productos químicos sintéticos que se utilizan en grandes cantidades para la limpieza doméstica e industrial y que actúan como contaminantes del agua al ser arrojados a las alcantarillas de las aguas residuales, por lo que se convierten en fuente de contaminación del agua. Uno de los metales pesados que se puede encontrar en los detergentes, es el As debido a que es un constituyente natural de las rocas de fosfato que se utilizan en la manufactura de los productos de limpieza. En el cuadro 5 se documenta la cantidad de As que se vierte al drenaje por el uso doméstico de productos de lavandería en ciudades de EUA.



Cuadro 5. Contaminación por arsénico total por el consumo de productos de lavandería según Jenkins y Rusell (1994).

Producto	Arsénico mg/Kg	Consumo (Kg / año/ cápita)	Arsénico (mg/cápita/día)
Detergente en polvo	13.8	6.1	0.23
Detergente líquido	0.023	4.3	0.00027
Blanqueador líquido	0.005	4.4	0.00006
Blanqueador en polvo	20	0.7	0.037
Suavizante líquido	0.011	2.2	0.00007
Detergente líquido para lavar platos a mano	0.013	2.4	0.00009
Detergente líquido para máquina lavaplatos	6.63	0.4	0.0073
Detergente en polvo para máquina lavaplatos	18.8	1.0	0.052
Total			0.33

Las concentraciones de As en diversos lodos de aguas residuales del mundo se han encontrado en un intervalo de 0 a 188 mg/Kg. En el Reino Unido, sugieren que la concentración máxima de As sea de 10 mg/Kg para la disposición de lodos utilizados en campos agrícolas (O'Neill, 1995). Existen otras regulaciones con valores menos rigurosos (Cuadro 6). Por otro lado, distintas normas internacionales tienen límites diferentes de valores máximos de As para los suelos, así como valores máximos en suelos no contaminados (Cuadro 7). Ninguna de las referencias encontradas da un valor para suelos regados con aguas residuales. Aún cuando se cree que la disposición de lodos de aguas residuales sobre los campos agrícolas no causa un aumento significativo de este elemento en los cultivos; sin embargo, con una aplicación de 5 ton lodo/ha, la tasa de adición de As es de 4 mg/m³, esto es, 30 veces más que la concentración adicionada por fertilizantes fosfatados (O'Neill, 1995).



Cuadro 6. Límites máximos permitidos de arsénico total para lodos a ser utilizados en aplicaciones agrícolas.

Referencia	Concentración (mg/Kg)
RCE, 2000	41
EPA, 1984	75
DGNTI-COPANIT, 2000	40
DGNTI-COPANIT, 2000	75 ^a
Smith, 1996 Holanda	15

^a Límite máximo para lodos que se utilizan en la fabricación de abonos.

Cuadro 7. Concentraciones y límites máximos permisibles de As total (mg/Kg masa seca) en algunos tipos de suelo.

Referencia	Suelos no contaminados	Suelos contaminados	Límite máximo en suelos después de la aplicación de lodos	Límites máximos
USEPA, 1993	1-50	--	--	100 ^a
Adriano, 1986	5-6	--	--	--
Dragun, 1988	1-40	--	--	--
Floss y Hellerer, 1991	--	--	--	50 ^a
O'Neill, 1995	2-10	--	--	--
Alloway, 1995	--	--	20	--
Monroy, 2002	--	19-17,384	--	--
DoE, 1989	--	--	50	50
Smith, 1996 Holanda	--	--	--	29

^a nivel máximo permisible a partir del cual se recomienda la remediación de un sitio.

1.7 Impacto ambiental del agua residual en la agricultura.

Los suelos para la agricultura actualmente están expuestos a un alto porcentaje de entrada y salida de metales traza y a mayor escala que en periodos anteriores. Los metales traza de origen antropogénico entran al suelo por varios caminos: (1) depositación aérea (2) aplicación de plaguicidas y fertilizantes, (3) utilización de residuos, (4) disposición de sedimentos de dragado y (5) el tipo de agua para irrigación. Sin embargo, aún no se conoce en detalle todo el extenso ambiente del suelo que es afectado por los metales pesados, a pesar de la



evaluación y clasificación de la contaminación de suelo. Por esto la práctica de descargar al suelo aguas, lodos y otros depósitos ricos en metales (por ejemplo la cal proveniente de minas, residuos de combustión de carbón, etc.) merecen una gran atención (Kabata-Pendias, 1995).

El agua residual proporciona a los cultivos los nutrientes (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^-) y materia orgánica requeridos para su crecimiento y diversos iones inorgánicos esenciales como son Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} (Moreno y Devars, 1999), teniendo un efecto benéfico para su desarrollo y reduciendo los costos de producción (Jiménez, 1995; Jaramillo, 1998). A pesar de que algunos elementos como el As (III), Al, B, Be, Cd, Co, Cr (VI), Cu, I, Mo, Ni, Se (IV) y Tl pueden ser perjudiciales para los cultivos, algunos de ellos son esenciales para el buen crecimiento (Berrow y Burrige, 1991). El agua residual también se convierte en una fuente potencial de contaminantes orgánicos e inorgánicos para el suelo, aún si procede únicamente de la actividad doméstica y del drenaje urbano, debido a la presencia de coliformes fecales, detergentes, plaguicidas, hidrocarburos y trazas de metales pesados. Éstos se acumulan formando diversos compuestos y/o en formas solubles que rompen el equilibrio natural de los acuíferos y en ocasiones, de la cadena trófica (Lara y Franco, 1990; Carrillo y Cajuste, 1992; Jaramillo, 1998). En efluentes en los que se encuentra cerca alguna industria, se pueden presentar niveles significativos de otros elementos tóxicos, así como compuestos orgánicos tales como disolventes clorados (CNA y BGS, 1998). Así mismo el uso de plaguicidas puede alterar el equilibrio biológico y generar además problemas debido a su persistencia en el suelo, estos compuestos concentran su campo de acción en los primeros 3 cm del suelo. No obstante, sus efectos pueden proyectarse hasta unos 30 ó 40 cm de profundidad, matando los microorganismos y disminuyendo los procesos de descomposición de la materia orgánica (Jaramillo 1998). El uso de aguas residuales para irrigación de productos agrícolas sin ningún tratamiento previo, altera el estado natural del suelo. El agua residual municipal generalmente contiene altos niveles de sólidos orgánicos e inorgánicos suspendidos y disueltos. Algunas sustancias orgánicas presentes pueden ser carbohidratos, grasas, jabones, detergentes sintéticos, proteínas y algunos de sus subproductos. Los sólidos suspendidos del efluente pueden causar obstrucción de los poros del suelo y reducen con esto, la penetración del agua y la aireación (CNA y BGS, 1998).



Por tanto, el agua residual requiere de un tratamiento para cumplir con los límites máximos permisibles en lo que se refiere a la calidad de ésta, antes de ser descargada a un cuerpo receptor. En ese aspecto, la Norma Ecológica Mexicana NOM-001-ECOL-1996, establece el límite máximo permisible para contaminantes presentes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal (Cuadro 8). Las concentraciones máximas para metales pesados totales de las aguas vertidas a suelos agrícolas provenientes de las descargas de agua residual en el agua y bienes nacionales, se muestran en el cuadro 9. En el cuadro 10 se muestran los límites permisibles de metales pesados en México para el agua potable, en orden creciente de toxicidad.

Cuadro 8. Concentraciones máximas permisibles según la NOM-001-ECOL-1996 para metales pesados totales en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado.

Parámetros en mg/L	Promedio Mensual	Promedio Diario
Arsénico	0.5	0.75
Cadmio	0.5	0.75
Cobre	10	15
Mercurio	0.01	0.015
Níquel	4	6
Plomo	1	1.5
Zinc	6	9

Cuadro 9. Límites máximos permisibles según la NOM-002-ECOL-1996 para la concentración de metales pesados totales en las descargas de aguas residuales de uso en riego agrícola.

Metales (mg/ Kg)	Uso en riego agrícola	
	Promedio mensual	Promedio diario
Arsénico	0.2	0.4
Cadmio	0.5	0.1
Cobre	4.0	6.0
Cromo	0.5	1.0
Mercurio	0.005	0.01
Níquel	2.0	4.0
Plomo	5.0	10
Zinc	10	20



Cuadro 10. Concentraciones máximas permisibles en el agua potable de México establecidas por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.

METAL	Límite permisible (mg/L o ppm)
Zinc	5.0
Cobre	2.0
Aluminio	0.2
Cromo total	0.05
Arsénico	0.05
Plomo	0.025
Cadmio	0.005
Mercurio	0.001

En México se han realizado pocos estudios con el fin de evaluar la toxicidad de metales, así como para conocer sus concentraciones presentes en los cuerpos de agua. Algunas zonas industriales que se han estudiado son las de Coatzacoalcos, Pánuco, Río Blanco, Río Amacuzac y la de Lerma, en Toluca. En la mayoría de estas zonas, los valores de Pb, Cr y Hg rebasan los límites permisibles establecidos por la EPA, principalmente por las descargas originadas por refinerías y complejos industriales (Moreno y Devars, 1999).

1.8 Papel del suelo en la transferencia de EPT's y translocación a la cadena trófica.

Existen algunas interrogantes que surgen con respecto al destino final de algunos metales pesados en el suelo, que además, es el medio en el que se depositan desechos contaminantes provenientes de la hidrósfera y la atmósfera. En los suelos también se cumple la ley de amortiguamiento de la naturaleza, es decir, los sistemas en equilibrio que están sometidos a impactos externos que tienden a deformarlos, sufren modificaciones resultantes dirigidas a oponerse a la acción de impacto, siempre y cuando no sean muy fuertes (Jaramillo, 1998). Según Bohn (1993), el amortiguamiento en el suelo sugiere que es capaz de admitir alteraciones, por ejemplo la captación de contaminantes que pueden llegar a ser asimilados si no



son excesivos, puede constituir un medio de eliminación de la contaminación, ya que posee una mejor capacidad que el aire o el agua para oxidar y retener los contaminantes. Desde hace mucho tiempo se ha considerado que el suelo es un gran amortiguador, por lo que se han depositado desechos domésticos e industriales en los alrededores de los poblados. Sin embargo, esta capacidad amortiguadora ha sido en ocasiones totalmente rebasada. En la retención de iones, los suelos presentan un equilibrio dinámico entre evitar las pérdidas por lixiviación y mantener cierta disponibilidad para la planta. Los suelos retienen iones y moléculas mediante el intercambio de cationes y aniones, la precipitación, atracción electrostática débil, formación de complejos con la materia orgánica del suelo y retención dentro de las células microbianas.

La lixiviación de los cationes y aniones tóxicos en el suelo es muy pequeña en condiciones naturales y como consecuencia, éstos tienden a concentrarse a escasos centímetros de la superficie. Cuando la capa superficial es removida con fines agrícolas o cuando se provocan condiciones de acidez del mismo mediante la aplicación de mejoradores o lavados continuos, se incrementa la disponibilidad y movilización de algunos metales y consecuentemente su absorción por las plantas. A través del tiempo disminuye la disponibilidad de los iones agregados al suelo ya que éstos se difunden alcanzando los sitios de sorción más fuertes e incluso, incorporándose a los sólidos cristalinos y amorfos (Fig. 4) (Jaramillo, 1998).

Las formas químicas de los metales en el suelo pueden influenciar fuertemente su absorción por la planta. Sin embargo, el contenido total de metales pesados en el suelo no refleja la cantidad de metales que puede ser absorbida por la planta. Un incremento en el contenido total de alguna traza de un elemento en el suelo, no necesariamente corresponde a un incremento en la absorción del metal por la planta (Pichtel y Anderson, 1997). Los iones metálicos tóxicos suelen penetrar a la célula a través de los mismos sistemas de captación que utilizan los iones metálicos fisiológicamente importantes como Ca, Mg, Cu y Zn. Generalmente, el contenido de metales pesados en la planta se encuentra más correlacionado con las formas del metal en la fracción extractable que en el contenido total de metales en los suelos (Xian, 1989; Jaramillo, 1998).

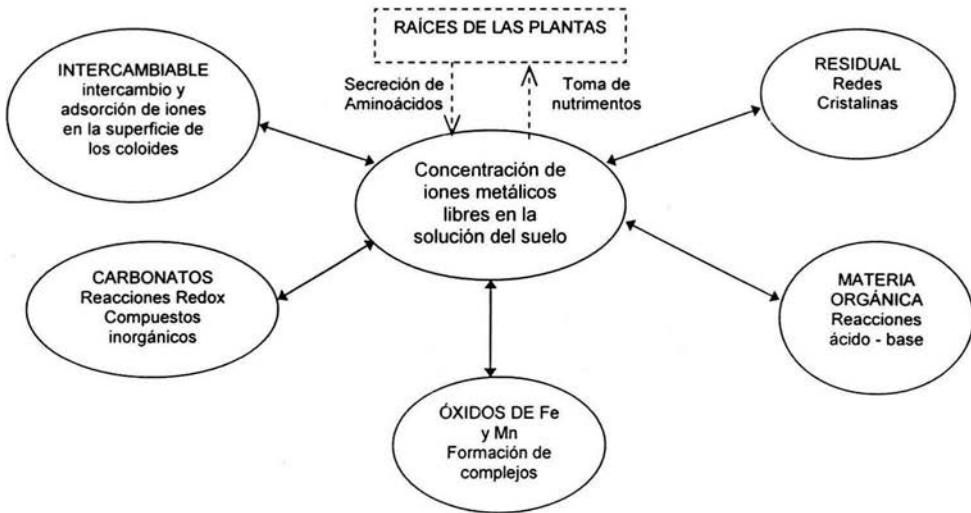


Figura 4. Principales controles en la concentración de metales libres en solución (tomado de McLean, 1992).

Los estudios de la evaluación de los metales pesados en concentraciones totales en el suelo, hacen referencia únicamente a las cantidades de estos elementos, que comparados con las tablas descritas en la literatura sobre las concentraciones en que aparecen los mismos naturalmente sobre la corteza terrestre, indican si dichos valores caen dentro de los criterios considerados como normales o no. Debido a que existe una diversidad tan amplia de tipos de suelos con propiedades físicas y químicas distintas, están cuantificados intervalos tan grandes de concentraciones para cada metal, que difícilmente se puede decir que dependiendo del tipo de suelo bajo estudio, es la concentración del metal pesado total que corresponde (Jaramillo, 1998). En el cuadro 11 se presentan algunas concentraciones de metales pesados para suelo, para la solución del suelo y vegetales. Dentro de la cadena alimenticia, las plantas son las principales vías de acceso de los metales pesados hacia los animales y al ser humano (Nriagu y Pacyna, 1988).



Cuadro 11. Concentraciones naturales en suelo, plantas y solución del suelo de elementos metálicos

Elemento	Valor Típico (mg/Kg) Suelo total	Intervalo (mg/Kg) Suelo total	Solución del suelo (mg/L)	Valores en (mg/Kg) Vegetales
Al	50,000	10,000-200,000	0.1-0.6	-
As	5	1-50	0.1	-
Be	1	0.2-10	0.001	-
Cd	0.06	0.01-7	0.001	0.1-0.8
Cr	20	5-1000	0.001	-
Co	8	1-40	0.01	0.05-0.5
Cu	20	2-100	0.03-0.3	4-15
Pb	10	2-200	0.001	0.1-10
Mn	8.50	100-400	0.1-10	15-100
Hg	0.05	0.02-0.2	0.001	-
Ni	40	10-1000	0.056	-1
Se	0.5	0.1-2	0.001-0.01	-
Zn	50	10-300	>0.005	8-15

Bohn, 1993

El grado de movilidad, actividad y biodisponibilidad de los elementos en el suelo están influenciados por muchos factores, particularmente pH, temperatura, potencial redox, capacidad de intercambio catiónico de la fase sólida, etc. Estas propiedades del suelo pueden variar en pequeñas distancias, por lo que el contenido de los metales está sujeto a la variabilidad espacial (Schmitt y Sticher, 1991).

La fijación de metales por el suelo está en función del pH. Por tanto, es de mucha importancia comprender el valor potencial del ion hidrógeno (H^+), debido a que su acumulación en el suelo agrícola determina la acidez o la alcalinidad y su poder de sustitución lo faculta para intercambiarse por otros iones que desequilibran los suelos y limitan gravemente su productividad. La disponibilidad y absorción de los nutrimentos es mayor en el suelo agrícola que fluctúe entre 6.5 y 7.5, lo cual es considerado como el intervalo más adecuado para el desarrollo y producción de la planta. El pH del suelo influye en la inmovilización del Pb, Hg, Cu y Zn (Shawn, 1996). El pH alcalino favorece la fijación de P, y la disponibilidad de Mn, Zn, Cu, Fe (Salgado y Palma, 1999). A valores de pH ácidos, disminuye la disponibilidad de



algunos nutrimentos mayores y secundarios para las plantas, como sucede con el fósforo. Este elemento, en presencia de Fe y Al, los cuales son abundantes en suelos ácidos, está totalmente bloqueado en forma de quelato y no estará disponible para la planta; es así como se presentan problemas de toxicidad y de deficiencia de los micro y de los macro elementos, respectivamente. El pH ácido incrementa la solubilidad de contaminantes tóxicos. En condiciones de acidez extrema, causa una disponibilidad mayor de elementos tóxicos, tales como Al, Pb, Fe, Cr, Hg, As, etc., los cuales pueden ser absorbidos por las plantas y luego podrían ser dañinos a la salud del hombre y animales. El pH de las aguas naturales y las concentraciones de los microelementos y metales pesados varía considerablemente de un lugar a otro y pueden cambiar abruptamente inclusive durante el día (<http://www.mem.gob.pe/wmem/publica/aa>).

Por otro lado, la alcalinidad o salinidad de los suelos agrícolas tiene su origen principal en una acumulación en exceso, de cationes o aniones como el Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} ; en algunos casos se encuentran también niveles apreciables de NO_3^- o HCO_3^- . Los efectos potencialmente negativos del exceso de sales en el suelo pueden llegar a producir un crecimiento pobre, bajos rendimientos y si los niveles de acumulación son elevados, incapacidad para cultivar ya que el suelo llega a ser impermeable al aire y a la penetración del agua. Existen varias razones del porqué se desarrollan estas condiciones: un suelo en particular puede salinificarse a causa de un drenaje restringido, debido seguramente a la presencia de una capa de arcilla compacta o impermeable o bien a un subsuelo duro. Estos son motivos para que el agua se estanque, de manera que al evaporarse, dejará sales que se acumularán poco a poco.

La presencia de sales, salvo el caso excepcional del sulfato aluminico, genera un pH tendiente a la neutralidad, incluso fuertemente alcalino en el caso de la presencia de sodio. La modificación del pH puede cambiar el estado de asimilabilidad de diversos micronutrimentos, lo que en algunos casos puede generar excesos o carencias, como en el caso del hierro o manganeso. El desequilibrio iónico generado por el aumento desmedido de algunos cationes puede provocar fenómenos de sinergia o de antagonismo entre ellos, produciéndose los consiguientes desequilibrios en la planta.



El pH influye también en la conductividad de los medios líquidos del suelo, así como la presencia de sales en disolución, cuya disociación genera iones positivos y negativos capaces de conducir la corriente. La cantidad conducida dependerá del número de iones presentes y de su movilidad (American Society for Testing and Materials (ASTM, 1994).

La conductividad eléctrica es la capacidad que tienen las sales inorgánicas en solución de permitir el paso de la corriente eléctrica (ASTM, 1994)

A pesar de ser un parámetro muy general (pues la conductividad de una solución depende de todas las especies iónicas en solución) resulta útil porque define el contenido en sales solubles y la actividad de la mismas (ASTM, 1994).

La conductividad de una solución depende del número de iones que contiene. A medida que la concentración iónica disminuye, la conductividad eléctrica es menor. Esta medida no nos revela el carácter o la naturaleza de las sustancias disueltas. Sin embargo, si la conductividad eléctrica es elevada, se debe a que la concentración de sales ha aumentado. Por otro lado, las conductividades bajas son evidencia de que la velocidad de movilización de elementos nutritivos es baja o de que algunos de ellos están totalmente ausentes (López y López, 1978).



*¡Providencia asesina! Creación que gime
y de la muerte vive
¡Donde el Pez y el Pájaro y la Bestia y el Hombre
y el Árbol y el Metal y la Piedra viven destruyéndose,
yendo hacia la Muerte eterna continuamente!*

William Blake

2. ANTECEDENTES.

La irrigación de los campos de uso agrícola en el Valle del Mezquital utilizando aguas residuales de la ciudad de México comenzó en 1896. La irrigación comenzó en el centro del Valle alrededor de Taxcoapan y Tlathuelilpan, expandiéndose hacia el norte, hacia Mixquihuala. En esta etapa temprana, el agua se utilizaba cerca de la zona del río Salado y la irrigación gradualmente se desarrolló hacia el noreste en el área que cubría este río. En 1920, la importancia económica de la irrigación con agua residual para la agricultura fue evidente y fue entonces cuando comenzó un programa para diseñar la infraestructura necesaria. La construcción de la presa Requena, la primera en el área, fue terminada en 1926 con una capacidad de 71 Mm³, la cual comenzó a operar completamente en 1934, junto con la presa Taxhimay (50 Mm³) y la presa Endhó (182 Mm³). Para 1938, muchos de los campos localizados en el área entre Tula-Mixquihuala se encontraban bajo irrigación. Los campos localizados en los márgenes del Valle han sido irrigados con una combinación de agua residual y agua subterránea. El área irrigada ha continuado creciendo hacia el este hasta nuestros días (CNA y BGS, 1998).

Alrededor del 98% de la población de la ciudad de México y al menos el 85% del Estado de México cuenta con obras de alcantarillado. El volumen total de aguas negras generadas es de 50.7 m³/s, de los cuales, 38.1 m³/s son una mezcla de descargas domésticas, industriales y comerciales del Valle de México. Los otros 13 m³/s provienen de la lluvia, aunque las aguas residuales tienen una gran variabilidad en calidad y cantidad a lo largo del año. Aunado a esto, la composición de las aguas residuales está modificada por la compleja operación del sistema hidráulico de la ciudad de México, el cual crea grandes áreas de aguas inmóviles que pueden presentar sedimentación, especialmente en el Gran Canal. Hay 16 plantas de



tratamiento en la ciudad de México y 8 en el Estado de México, con una capacidad de 5.7 y 0.9 m³/s, respectivamente. Del agua total generada (50.7 m³/s), 4.8 m³/s son reutilizados en materia urbana, 3.2 m³/s son reutilizados en un gran número de necesidades de la zona de Texcoco, 31.8 m³/s se utilizan directamente en la irrigación y 1.6 m³/s son recolectados en la presa Endhó, en la cual, a su vez, se emplean para propósitos de irrigación dentro del Valle (Jiménez- Cisneros, 1995).

La introducción de aguas residuales en una extensión inmensa en el estado de Hidalgo, ha sido la causa para que sea considerado como uno de los sitios más contaminados del país. El impacto de la contaminación ambiental es apreciable en la calidad del aire, en el agua y en el suelo. Los caudales más afectados por el uso de aguas residuales en el estado de Hidalgo son Tula, Ixmiquilpan y Actopan, entre otros (Avilés, 2000).

2.1 Descripción del área de estudio.

El área de estudio es el Distrito de Riego 03 y se encuentra localizado en el Estado de Hidalgo, entre 80 y 110 Km al norte de la Ciudad de México. En el suroeste de Hidalgo se encuentra el Valle del Mezquital entre los paralelos 19°40' y 20°29' de latitud norte y una longitud oeste entre 99°57' y 99°27' (Fig. 5). La altitud media del Valle es de 1985 msnm y está limitado al norte por la sierra Juárez, al este por la serranía que va desde el cerro Fraile hasta el del Águila y la Sierra de Actopan; al sur por la serranía del Mexe y al oeste por la sierra del Xithe (Contreras, 1998). La temperatura media anual del Valle del Mezquital es de 17.4°C (García, 1988) y la precipitación media anual es de 502 mm, siendo de 700 mm en la parte sud-oeste, hasta menos de 400 mm en el norte. La evapotranspiración es de aproximadamente 810 mm/año. El clima favorece la vegetación natural de diferentes matorrales xerófilos, predominantemente cactus, agaves, yuca y *Larrea*. Los mezquites (*Prosopis juliflora*) son muy comunes, de ahí el nombre que se le dio al valle. En nuestros días, la vegetación natural sólo se encuentra sobre colinas, mientras que en la mayoría de los campos bajos, se tienen cultivos por irrigación. Los principales cultivos del área son alfalfa (*Medicago sativa*) y maíz (*Zea mays*) ambos cultivos abarcan un 60-80 % de toda el área; también se cultiva avena, calabaza, frijoles, cebada, trigo también. Aunque, el cultivo de vegetales que se pueden comer crudos y estén directamente en contacto con el suelo se encuentra



prohibido por las leyes, se han observado cultivos de zanahorias, lechugas y tomates publicado en el Diario Oficial de la Nación en 1993 (Gutiérrez *et al.*, 1995).

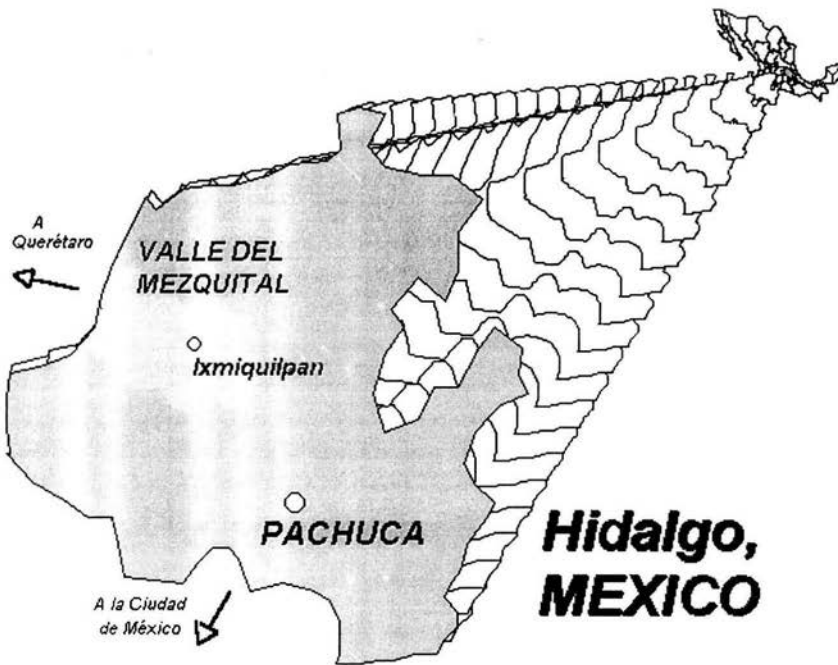


Figura 5. Localización del Valle en el estado de Hidalgo

El Valle se encuentra intercomunicado con varios valles drenados naturalmente por el río Tula y en conjunto forman parte del sistema del río Moctezuma-Pánuco. El flujo de agua subterránea va de sur a norte en el área del río Tula, después cambia de suroeste hacia noroeste, teniendo flujos superficiales. En cuanto a los pozos, algunos presentan una profundidad de 400 m, algunos son artesianos y algunos otros son de aguas termales (Downs *et al.*, 2000).



La región forma parte de la Mesa Neovolcánica y está compuesta por rocas que contienen sedimentos marinos y volcánicos de los períodos cretáceo, terciario y cuaternario. La altitud del Valle varía de 2070 msnm en el sur a 1920 msnm en el norte y este (Downs *et al.*, 2000). La geología local ha sido agrupada en *i*) sedimentos de material clástico de origen fluvial y aluvial, manchas locales de ceniza volcánica y limonitas de alta permeabilidad; *ii*) rocas compuestas principalmente de materiales clásticos, con extensiones de ceniza volcánica y lava de mediana permeabilidad; *iii*) formaciones del período terciario integradas por extensiones de lava con asociaciones de ceniza de composición basáltica, rocas volcánicas que varían en una composición entre riolitas y basaltos y depósitos locales de arcilla, sales y limonitas que son prácticamente impermeables; *iv*) formaciones de limonitas y mármol limonitas en el norte y suroeste del área de baja permeabilidad (Gutiérrez *et al.*, 1995).

Los suelos del Valle del Mezquital se originaron de materiales coluviales y aluviales transportados de las colinas, resultando perfiles de diferentes profundidades y texturas. Las áreas de relieve altitudinal mayor tienen suelos formados *in situ* que muestran una escasa profundidad de menos de 25 cm (Flores *et al.*, 1992). Los tres tipos de suelo dominantes son: Vertisoles Éutricos, Leptosoles Réndzicos y Mólicos y Feozems Háplicos y Calcáricos en la clasificación de Food and Agricultural Organization (Siebe, 1994a). Flores *et al.* (1992) y Siebe (1994a) describieron las características generales para estos suelos, las cuales son: valores de pH en un rango de 6.86 a 8.60, siendo principalmente ligeramente alcalinos. La conductividad eléctrica en el extracto a saturación generalmente se encuentra entre 1.0 y 3.4 mS/cm, pero en algunos sitios con agua subterránea cerca de la superficie y textura arcillosa, puede ocurrir la salinización e impedir las condiciones de drenaje, mostrando conductividades eléctricas desde 8 hasta 40 mS/cm. Estos sitios son aproximadamente 2000 ha (Hernández, 1988 citado por Siebe y Cifuentes, 1995). Las texturas de los suelos van de limo a franco arcilloso (Leptosoles y Feozems) y limo arcilloso (Vertisoles). La mineralogía en las arcillas está dominada por esmectitas (80-97 %), pero las ilitas y caolitas también se encuentran presentes. Siebe (1994b) encontró un incremento en el contenido de materia orgánica de 1.6-3.3 % para suelos no irrigados y de 3.1-6.4 % en suelos que han sido irrigados por 80 años. Mientras que para Vertisoles tanto el contenido de carbonatos libres como los contenidos de CaCO₃, no han aumentado más del 2 %, los Feozems muestran



1-3 % CaCO_3 y los Leptosoles, los cuales son calcáreos, contienen arriba del 18 % en el horizonte Ap y más del 50 % en el horizonte petrocálcico. Los suelos presentan alta y mediana capacidad de intercambio catiónico (200-400 meq/Kg); las evidencias muestran que son ricos en sodio, debido a que la irrigación con agua residual ha desplazado los iones de calcio por iones de sodio. La irrigación con agua residual ha incrementado el contenido de carbón orgánico, N y P, aunque parece que importantes pérdidas de nitrógeno por lixiviación y desnitrificación compensan la introducción de nitrógeno por el agua residual y fertilizantes (Siebe, 1994a).

La extraordinaria diferencia en la disponibilidad del agua entre la estación seca y la de lluvia (junio-septiembre), hace la irrigación esencial para lograr la agricultura en los campos de cultivo. La tasa de aplicación del agua varía entre 1200 y 2000 mm/ha año de acuerdo con los requerimientos del cultivo y la textura del suelo (Vertisoles > Leptosoles), así como de la profundidad y la disponibilidad de agua durante el año. El volumen principal de agua utilizado para irrigación entre 1979 y 1984 fue mayor de 1178 millones de $\text{m}^3/\text{año}$ (Sánchez, 1985). La irrigación se lleva a cabo mediante dos métodos: inundación y surcos para algunos cultivos. La irrigación con agua residual ha mejorado significativamente la producción de los campos en comparación con los que mantienen un régimen de agricultura por temporal (Cuadro 12) (Gutiérrez *et al.*, 1995; Siebe y Cifuentes, 1995).

Cuadro 12. Producción de los campos (tons/ha) para algunos cultivos irrigados con agua residual, agua fluvial y régimen de temporal en el Valle del Mezquital, Hidalgo, 1990 (Siebe y Cifuentes, 1995)

Cultivo	Irrigación con agua residual	Irrigación con agua fluvial	Agricultura de temporal
Maíz (<i>Zea mays</i>)	4.8	2.9-4.2	0.37
Frijol (<i>Phaseolus vulgaris</i>)	1.4	0.28-1.2	0.18
Cebada (<i>Hordeum vulgare</i>)	3.1	2.0	1.4
Trigo (<i>Triticum aestivum</i>)	3.2	3.0	1.9



La población vive en municipios conformados por pequeños pueblos rurales que dependen de la agricultura. En el DR03 dentro de la jurisdicción de Tula, 16 % de los hogares no tiene agua entubada y el 45 % toma agua de lugares fuera de sus casas. El agua doméstica es recolectada de pozos. Solamente el 47 % de los hogares tienen las condiciones necesarias de sanidad. De estos pozos se obtiene agua con características geotérmicas ya que son relativamente profundos (> 70 m), pero un estimado de 170 000 personas reciben agua para uso doméstico del acueducto Cerro Colorado, las cuales utilizan el agua que se descarga cerca de la superficie del acuífero creado para la irrigación con agua residual (Downs *et al.*, 2000).

2.2 Sistema de irrigación de agua residual.

El Distrito de Riego 03 está en la región Hidrológica 26, la cual se localiza en la parte superior del río Pánuco, en la base del río Moctezuma y del río Tula. El Distrito de Riego ocupa una depresión estructural de 5-15 Km de ancho por 30 Km de largo. Los ríos primarios son los ríos de Actopan, Tula y Salado. El suroeste del Valle es drenado por el río Tepeji, el cual recibe agua de las presas Requena y Taxhimay, después pasa a través de la Presa Endhó (al principal alojamiento de agua residual), el río El Salto, proviene del Colector Central de aguas residuales de la Ciudad de México. Ambos ríos se unen para convertirse en el río Tula, el cual descarga dentro del cuerpo principal de almacenaje, el depósito Endhó. Después de Endhó, el río Tula y el río Salado se juntan, en los cuales se descarga el agua residual proveniente del Estado de México y del área conurbana de la Ciudad de México. Corriente al norte, el río Tula se junta con el río Actopan, posteriormente con el río San Juan cerca de Zimapán. Ambos ríos, el río Hondo y San Juan, conforman el río Moctezuma, los cuales se unen al río Pánuco antes de alcanzar el Golfo de México (Downs *et al.*, 2000).



El agua residual y de lluvia del área metropolitana de la ciudad de México, se dirige hacia el Valle del Mezquital mediante tres rutas: a) El agua del centro de la Ciudad de México que llega por el Emisor Central; b) el agua proveniente de las áreas altas que es descargada dentro del río el Salto, debajo de Tepeji, mediante un acueducto independiente (alguno de esta agua residual es distribuida directamente de este punto hacia el lado sur del Valle) y c) el sobrante pasa hacia la presa Endhó donde se almacena. Alguna cantidad de agua adicional entra al Valle a través de los túneles de Tequisquiac, los cuales descargan dentro del río El Salado y Tula, aunque esto ha sido cada vez menos significativo con el tiempo. En cambio la descarga vía el Emisor Central ha aumentado (CNA y BGS, 1998). La infraestructura para la irrigación de las más de 85 000 ha es proporcionada por la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (SARH). Aproximadamente 10 000 ha son regadas con agua residual directamente, 35 000 ha son irrigadas con una mezcla de 80 % agua residual y 20 % de presas que reciben agua fluvial. Sólo una parte del agua residual recibe algún tipo de tratamiento primario (sedimentación) durante su estancia en tres presas interconectadas (Endhó, Rojo Gómez y Vicente Aguirre). Esta parte de agua residual tratada irriga aproximadamente 25 000 ha; las áreas que se encuentran debajo de 1900 msnm son irrigadas con agua que se recolecta de pozos que se encuentran en las partes altas del Valle (2100 msnm). Las tasas de irrigación van de 1500 a 2200 mm/año (Siebe y Cifuentes, 1995).

Durante la transportación de las aguas residuales puede haber cierta homogenización y una mínima sedimentación. Los principales colectores se conectan previamente al curso natural de los ríos y en algunos casos, en el río El Salto por ejemplo, se presentan rápidos y cascadas donde ocurre la aereación del agua residual. El Emisor Central y Poniente se unen con el río Tula y aumentan el volumen del depósito principal de almacenaje Endhó (que capta un volumen de 200 Mm³). El colector Gran Canal une el río Salado y reúne al río Tula más allá de la represa. El papel que tiene la represa Endhó es el manejo y control de los flujos de irrigación; sin embargo, algo del agua residual es distribuida por los canales de irrigación antes de que ésta los controle. El agua residual originada en la ciudad de México es aplicada en los campos mediante inundación y surcos de irrigación, la cual se puede filtrar a los acuíferos poco profundos. Posteriormente el agua contaminada puede ser transportada y utilizada en las casas para beber, lavar y cocinar (Siebe y Cifuentes, 1995).



En 1993, el flujo del río El Salado fue de aproximadamente 33 m³/s y el del Colector Central de 10 m³/s. El agua residual proveniente de la Refinería de PEMEX al SE de Tula es descargada directamente dentro de la presa Endhó mediante el uso de un túnel; el agua de enfriamiento utilizada por la estación de la CFE es descargada en un canal adyacente de agua residual, el cual, finalmente llega a la presa Endhó. Desafortunadamente, no se encuentra disponible una estadística hidráulica confiable para los flujos y tiempos de retención de los canales del sistema de irrigación y depósitos. En 1992, el sistema consistía en tres depósitos de agua dulce y seis de agua residual, regulando un promedio de 40 m³/s en 210 Km de canales principales (40 Km lineales) y 366 Km de pequeños canales laterales (177 Km lineales). El agua residual es distribuida mediante dos canales principales: del sur el canal principal proveniente directamente del Colector Central y del norte un canal proveniente del depósito Endhó. Cuando el aumento de la descarga de agua amenaza inundar algunas áreas, el exceso de agua de 5 a 15 m³/s es colectado en 100 Km de alcantarillado y dirigido hacia el río Tula y Actopan (Downs *et al.*, 2000).

2.3 Traslocación de algunos metales a la cadena trófica.

Se han llevado a cabo estudios en esta área para determinar el nivel de contaminación de los suelos por metales pesados; particularmente Cd, Pb, Cu, Co, Cr y Zn (Cuadro 13). Las concentraciones encontradas en agua, suelo y cultivos en el Distrito de Riego: el primer estudio a este respecto fue hecho por Mascareño (1974). Desde entonces, varias tesis de maestría (Gutiérrez, 1982; Méndez, 1982; García, 1989) e investigaciones han sido realizadas por el Gobierno (SRH, 1974; Sánchez, 1985; Colli 1987), la Universidad Nacional Autónoma de México (Hernández, 1990, Flores *et al.* 1990, 1992) y el Colegio de Posgraduados (Carrillo *et al.* 1992). La variación en las cuantificaciones de los metales en los suelos y agua es explicada en parte por la diferencia en las técnicas analíticas y el tiempo de irrigación de las parcelas agrícolas, la selección de los sitios de muestreo, la historia de irrigación del suelo con agua residual y la fuente de la misma, son algunas de las principales causas de las diferencias citadas (Siebe y Cifuentes, 1995).



Cuadro 13. Algunas concentraciones de metales pesados totales (mg/Kg) en suelos del Valle del Mezquital.

Autor	Cd	Pb	Cu	Co	Cr	Zn
Mascareño, 1974	0.02	5.7	4.90	0.53		0.12
Méndez, 1982	-	204.41	100.58	85.30	108.82	321.18
García, 1989	0.440	0.76	-	-	0.17	-
Carrillo <i>et al.</i> , 1992	4	60	33	24	39	141
Pérez, 1993	1	7	2	-	4	25
Siebe, 1994a	0.78	40	33	-	65	119
Siebe, 1995	0.5-1.8	19-43	20-38	-	20-38	83-153
Siebe y Cifuentes, 1995	1.14	34.8	35	-	-	124.5
Flores <i>et al.</i> , 1997	1.07	30.12	9.59	-	-	125.69
Hernández, 1998	0.62	22.8	13.2	26.8	-	99.2

En los análisis realizados en tejidos vegetales, agua, suelo, productos animales y sangre humana, se han encontrado presentes en diversas concentraciones metales como: Cr, Cd, Hg, Mn y Pb entre otros (aunque no todos se encontraron presentes en todas las muestras analizadas) (Lara y Franco, 1990). También se ha encontrado que los metales pesados como Cd, Pb, Cr, y Zn introducidos en los suelos del Valle a través del riego con agua residual tienden a acumularse formando complejos con la materia orgánica en la capa arable de los suelos, disminuyendo su concentración conforme aumenta la profundidad del perfil. Sin embargo, después de 80 años de riego, sólo se encuentran disponibles para las plantas en cantidades moderadas, siendo el Cd el más disponible. El Cu pareció encontrarse menos disponible para cultivos como la alfalfa ya que es inmovilizado por la materia orgánica (Siebe, 1994a).



*Las ciencias aplicadas no
existen, sólo las aplicaciones
de la ciencia.*

Louis Pasteur

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Muestreo de suelos.

Se realizó el muestreo de dos tipos de suelos agrícolas predominantes en el Distrito, Vertisoles y Leptosoles (Siebe, 1994b). Se seleccionaron suelos regados con aguas residuales no tratadas durante más de 100 años (Localidad, Ulapa de Ocampo) y suelos regados aproximadamente 10 años (cercano a Ulapa en el camino de terracería a Pachuca).

En cada parcela se realizó un muestreo sistemático en forma de rejilla que permitiera evaluar la variabilidad espacial de las concentraciones de As proveniente del agua residual de acuerdo con su posición respecto a los canales de riego. Se muestrearon cinco parcelas por cada tipo de suelo y tiempo bajo riego, las cuales fueron georeferenciadas con un GPS² Meridian Platinum Magellan 2003, exceptuando las parcelas testigo no regadas que constaron de tres repeticiones. Los nueve puntos de intersección de la cuadrícula que se encontraban paralelos a los canales de riego definieron los sitios de colecta (Fig. 6). De cada punto, se recolectó el horizonte superficial en los primeros 30 centímetros de la capa arable, en donde se ha documentado la acumulación de metales pesados por el riego (Siebe, 1994a; Siebe, 1995). De manera independiente, se recolectaron tres muestras de cada tipo de suelo no regados con aguas residuales ni cultivados agrícolaemente, con objeto de tener una idea de las concentraciones naturales dadas por el material parental en los suelos aledaños (Cuadro 22 en el Anexo 7.1, Fig. 18).

En total se obtuvieron 90 muestras de suelos regados durante más de 100 años, 54 muestras de suelos regados por aproximadamente 10 años y 6 muestras de suelo no regados.

² GPS: Global Position System por sus siglas en inglés

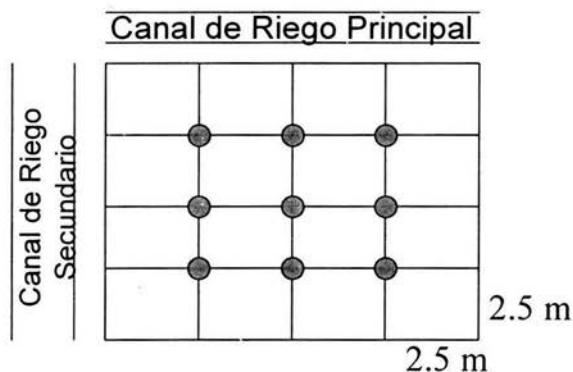


Figura 6. Esquema de muestreo en la parcela con relación a los canales de riego.

3.2 Métodos analíticos para determinar arsénico en los suelos.

Los suelos recolectados fueron secados en un cuarto de secado con normas EPA, a temperatura ambiente. Se tamizaron a 2 mm y se almacenaron a temperatura ambiente hasta su procesamiento.

3.2.1 Procedimiento de digestión de los suelos

Posterior a la homogeneización del suelo tamizado, se tomó una alícuota de 1.5 g que fue molida finamente en un mortero de ágata. Se realizó una digestión ácida de las muestras con HNO_3 en un horno de microondas CEM modelo MARS5X con el método EPA 3051 (EPA, 1994) modificado según el cuadro 14. De la muestra molida se pesaron 0.5 g en un vaso de teflón para horno de microondas y se adicionaron 10 mL de ácido, dejándolas en pre-digestión durante la noche para destruir la materia orgánica.



Cuadro 14. Programación del horno de microondas para la digestión de los suelos.

Etapa	Potencia	%	Rampa (min)	Psi	°C	Mantenerse (min)
1	1200	100	8.30	300	170	0
2	1200	100	5.30	300	175	4.30

Las muestras digeridas se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se filtraron con filtro Whatman No. 42, aforándose a 50 mL con agua desionizada. Posteriormente las muestras se guardaron en recipientes de polietileno y se refrigeraron hasta la determinación de As por espectroscopía de absorción atómica (EAA) (Varian, SpectrAA 110) -generador de hidruros (Varian, VGA 77) (Varian, 1996).

3.2.2 Procedimiento para el pretratamiento de muestras

A temperatura ambiente se transfirió una alícuota de 4 mL a matraces volumétricos de 25 mL, a los cuales se les agregaron 2 mL de HCl concentrado, 2.5 mL de clorhidrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) al 20 % y 1.25 mL de KI al 20 % (Moffett, 1988). La alícuota se llevó a un aforo de 25 mL con agua nanopura y se dejó a temperatura ambiente durante 1 hora antes de proceder a la determinación de las concentraciones de As en el EAA.

3.2.3 Procedimiento para la preparación y pretratamiento de estándares

A partir de un estándar certificado de As (Merck) de 1000 mg/L, se preparó un estándar de As de 2 mg/L, del cual se partió para la preparación del resto de los estándares según las concentraciones de trabajo correspondientes: se adicionó el volumen necesario en matraces volumétricos de 100 mL para obtener estándares de As de 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5 $\mu\text{g/L}$. Se preparó un estándar de verificación en el



punto medio de la curva (7.5 µg/L) a partir del estándar certificado del CENAM³ de 190.04 µg/L. A cada matraz se le agregaron 8 mL de HCl, 10 mL de NH₂OH•HCl al 20 % y 5 mL de KI al 20 %, se aforaron con agua nanopura y se dejaron a temperatura ambiente durante 1 hora antes de proceder a determinar la curva de calibración en el equipo de EAA. En el cuadro 15 se especifican los parámetros instrumentales para la determinación del As. El límite de detección del método fue de 0.5 µg/L y el intervalo de trabajo fue de 2.5-12.5 µ g/L.

Cuadro 15. Parámetros instrumentales para la determinación de arsénico.

EAA-Varian SpectrAA-110	
Componente operativo	Parámetros
Fuente de luz	Lámpara de As de cátodo hueco
Corriente de la lámpara	10mA
Longitud de onda	193.7 nm
Ancho de ventana	0.5 nm
Corrector de fondo	Prendido
Control de señal	altura del pico
Tiempo de lectura del pico	3 segundos
Número de lecturas	5
Modo de operación	Absorbancia
Flujo de gas	
Aire	10 L/min.
Acetileno	1.5 L/min.
Generador de Hidruros Varian VGA-77	
Componente operativo	Parámetros
Gas acarreador	N ₂
Presión del gas	3.5 psi
Canal reductor	NaBH ₄ (0.6% en NaOH 0.5%)
Canal ácido	HCl (50%)
Volumen canal ácido y reductor	1 mL/min
Volumen de la muestra	7-8 mL/min.

³ Centro Nacional de Metrología



3.2.4 Determinación de arsénico soluble en NH_4NO_3 en muestras compuestas de suelo

Una vez que se confirmó la presencia de As en los suelos mediante el procedimiento anterior, se realizó la determinación del As soluble o intercambiable en nitrato de amonio. Debido a que la concentración del As total fue muy baja, la determinación se realizó únicamente en muestras compuestas⁴ de suelo de las parcelas que presentaron mayor concentración de arsénico total, dado que en una extracción secuencial no se obtendrían valores detectables para la mayoría de las fracciones.

La extracción se realizó a temperatura ambiente. En un frasco de vidrio de 100 mL se colocaron 5 g de suelo más 50 mL de NH_4NO_3 (1 M). Los frascos se agitaron continuamente durante 24 horas a 100 rpm en un agitador mecánico marca Orbit. Las muestras se filtraron a través de filtros de papel Whatman No. 42.

La concentración de As soluble total se cuantificó por EAA-generador de hidruros (Varian, VGA 77) (Varian, 1996), para lo cual se tomó una alícuota de 10 mL de la solución y se procedió de la misma manera que para el pretratamiento de muestras y estándares, así como para la lectura por generador de hidruros descritos en la determinación de As total.

3.3. Determinación de algunos parámetros del suelo

3.3.1 Medición de pH y Conductividad eléctrica

Se tomó una muestra de suelo de 10 mL en un frasco de vidrio, a la cual se le agregaron 50 mL de agua desionizada a temperatura ambiente (relación 1:5, suelo:agua; v:v). Los frascos se agitaron continuamente durante 5 minutos a 240 rpm en un agitador mecánico marca Orbit. Se dejaron reposar por 2 horas y posteriormente se realizó la medición de pH en un potenciómetro Beckman 720. La muestra se agitó perfectamente justo antes de medir utilizando el Método ISO 10390.

⁴ Para las muestras compuestas se mezclaron partes proporcionales de cada muestra simple recolectada.



Después de la medición de pH, las muestras se dejaron sedimentar y se filtraron a través de filtros de papel Whatman No. 5, para leer la conductividad eléctrica, con un conductímetro marca Corning modelo 441.

3.3.2 Determinación de Materia Orgánica (Lichterfelder, 1966).

Se pesó entre 0.3 g de cada suelo en matraces Erlenmeyer de 250 mL, a los cuales se les agregaron 10 mL de solución de dicromato de potasio 2 N y 10 mL de H₂SO₄ concentrado. Los matraces se colocaron en la estufa a 120°C durante 90 min. Las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se aforaron a 100 mL. Se agitaron para homogenizarlas y de esta solución se tomó una alícuota y se centrifugó durante 10 min a 2500 rpm. El sobrenadante de las muestras se leyó a 578 nm en un espectrofotómetro de UV marca Génesys 20. Se preparó una muestra patrón 1:10 a partir de la cual se tomaron alícuotas correspondientes para 0.72, 1.44, 2.88, 7.2, 14.4, y 28.8 mg de C/100mL de la curva patrón.

3.4. Control de calidad

Cabe destacar que todos los reactivos empleados fueron grado analítico y se prepararon con agua tratada con el sistema Nanopure, Barnstead (18.3 MΩ). La cristalería fue tratada con HNO₃ (1:1 v:v) grado técnico durante un mínimo de 24 horas y enjuagada y lavada con un detergente sin fosfatos. El enjuague final se hizo con agua desionizada (Sistema Nanopure). Todos los análisis se hicieron por duplicado con un blanco por lote de digestión y una muestra de suelos de referencia Montana 2711 trazable al NIST, sí como las muestras duplicadas y muestras adicionadas pos digestión para evaluar la Diferencia porcentual relativa (DPR) y exactitud, como controles de calidad. Además cada muestra, blancos y muestra patrón, se leyó por duplicado.

3.5 Análisis estadístico

Todos los valores obtenidos fueron sometidos al análisis de distribución normal de Kolmogorov-Smirnov. Posteriormente se hizo un análisis de varianza (Anova) de dos vías (tipo de suelo y tiempo de riego). Se hicieron correlaciones que fueron validadas significativamente a una $p < 0.05$. Todas estas pruebas estadísticas fueron realizadas bajo el programa Statistica 98'.



*"... no vemos palabras en la naturaleza, únicamente letras,
pero cuando las arreglamos para poderlas pronunciar,
descubrimos que las que habíamos considerado nuevas palabras
sólo son letras iniciales de otras".*

Lichtenberg

4. RESULTADOS

Contenido de As total en los suelos con relación al tiempo de irrigación.

En la figura 7 se presentan los resultados de las concentraciones de As total en Leptosoles y Vertisoles regados durante cero, diez y cien años con agua residual no tratada. En la figura se aprecia claramente que las concentraciones totales de este elemento en Vertisoles, son significativamente mayores cuando son regados por mayor tiempo. En el caso de los Leptosoles, la enorme desviación estándar de los suelos nunca irrigados, hizo que las diferencias estadísticas entre el tiempo de riego cercano a 10 y a 100 años no fueran significativas al compararse entre los tres grupos. Sin embargo, el anova presentado en el cuadro 17 muestra que las diferencias en las concentraciones son altamente significativas (menores a $p < 0.01$) entre 100 y 10 años para el tipo de suelo y aún más, para el tiempo de riego y su interacción. En todos los resultados aquí presentados, se corrió la prueba de normalidad de Kolmogorov-Smirnov y los análisis se hicieron sobre datos no transformados.

Las concentraciones en los Vertisoles no irrigados e irrigados durante aproximadamente diez años, son menores en tres órdenes de magnitud, que en los suelos regados por mayor tiempo. Por otro lado, aún cuando las concentraciones de arsénico son menores en un orden de magnitud en los Vertisoles que en los Leptosoles cuando son regados por aproximadamente diez años, éstas se encuentran inversamente en un orden mayor cuando se han regado por más de cien años.

Los valores de las concentraciones de As total en los mismos tipos de suelos pero que nunca han sido regados con aguas residuales se presentan en el cuadro 16. Estos suelos sostienen una vegetación de matorral xerófito en los Leptosoles y



de magueyes en los Vertisoles (Fig. 18, Anexo 7.2). Se puede observar que los valores de los Vertisoles son similares a los de los suelos regados por sólo diez años. Sin embargo, en los Leptosoles, dos de los suelos muestreados presentaron un contenido cercano a los valores mínimos encontrados en las parcelas regadas en ambos tiempos y los otros dos valores entre dos y cinco miligramos mayores en relación a los suelos regados por mayor tiempo.

Cuadro 16. Valores promedio de As total en muestras de suelos no regados con agua residual.

Vertisoles			Leptosoles		
Muestra	As total (mg/Kg)	DPR** (%)	Muestra	As total (mg/Kg)	DPR** (%)
MEC-18-1	1.08	0.94	MEC-19-1	5.72	5.33
MEC-18-2	1.10	7.44	MEC-19-2	8.46	1.43
MEC-18-3	1.20	0.33	MEC-19-3	1.79	0.04
			MEC-19-4	1.84	0.26

** DPR: significa diferencia porcentual relativa, es decir, la diferencia en % de las repeticiones entre el promedio.

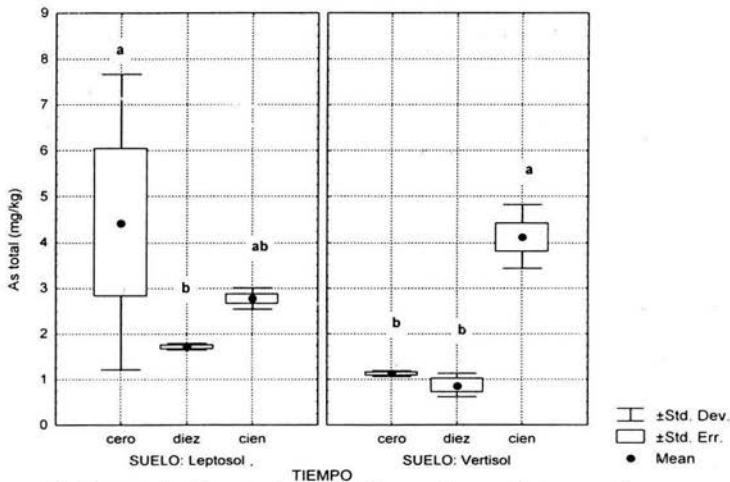


Figura 7. Concentraciones de As total en dos suelos regados con agua residual durante aproximadamente 10 y 100 años, así como en suelos que nunca han sido regados (cero). Letras distintas representan diferencias significativas a $p < 0.05$.



Cuadro 17. Resultados del anova para las concentraciones de As total en los suelos estudiados.

	WILKS'		df 1	df 2	p-level
	Lambda	Rac's R			
SUELO	0.28224	6.6118	5	13	0.003
TIEMPO	0.03055	12.2748	10	26	0.00
Suelo x tiempo	0.08651	6.2395	10	26	0.00

Concentración de arsénico total en las parcelas conforme a los canales de riego.

En el cuadro 18 se presentan las concentraciones medias de arsénico total en muestras de suelos regados por aproximadamente 100 y 10 años con agua residual no tratada, de acuerdo a la proximidad con que se tomó la muestra de los canales de riego. En ésta se puede observar que existe una tendencia de acumulación de arsénico únicamente en los Vertisoles regados por más de 100 años, con relación al canal principal situado perpendicularmente al canal lateral y por donde fluye en mayor proporción la lámina de riego. En los Leptosoles regados por 100 años, así como en las parcelas regadas por aproximadamente 10 años, no se observa ninguna relación ni tendencia de las concentraciones de este elemento conforme a la posición de los canales de riego.

Cuadro 18. Concentraciones medias de As total en los suelos ($n=5$ para parcelas con 100 años y $n=3$ parcelas de 10 años \pm d. e.) según su posición con respecto al canal de riego.

	PARCELAS CON 100 AÑOS			PARCELAS CON 10 AÑOS		
	A	B	C	A	B	C
Vertisoles	CANAL DE RIEGO PRINCIPAL					
	4.69\pm0.53	4.89\pm0.69	5.24\pm1.29	0.87 \pm 0.43	1.02 \pm 0.60	0.74 \pm 0.31
	3.98\pm0.64	3.86\pm1.17	3.97\pm0.93	0.90 \pm 0.57	0.87 \pm 0.32	0.86 \pm 0.29
	3.42\pm0.62	3.68\pm0.93	3.33\pm0.61	0.81 \pm 0.87	0.89 \pm 0.75	0.87 \pm 0.40
Leptosoles	A	B	C	A	B	C
	2.74\pm0.25	2.63\pm0.24	2.37\pm0.24	1.59 \pm 0.15	1.83 \pm 0.42	1.73 \pm 0.27
	3.05\pm0.25	2.80\pm0.25	2.74\pm0.44	2.05 \pm 0.35	1.95 \pm 0.22	1.81 \pm 0.29
	2.90\pm0.32	2.97\pm0.25	2.80\pm0.28	1.60 \pm 0.22	1.61 \pm 0.29	1.33 \pm 0.41



Los mismos resultados se observan analizando individualmente las concentraciones de As por parcela (Cuadro 19). En algunos Vertisoles se encuentran diferencias entre 1.27 y 1.88 mg/Kg entre los puntos, que se pueden atribuir a su posición con respecto a los canales. En las cinco parcelas analizadas se ve el efecto de acumulación por la cercanía al canal principal. También se puede apreciar que las concentraciones de arsénico varían de parcela en parcela pero que se encuentran en un intervalo de 2.38 a 6.47 mg/Kg. De esta manera, en los Leptosoles regados por el mismo tiempo, no se encontró ninguna relación o tendencia entre el contenido de As y la posición de los canales y los valores fueron similares en todas las parcelas con un intervalo entre 1.99 y 3.63 mg/kg. Esto mismo se aprecia en las tres parcelas de cada suelo regadas por aproximadamente diez años, resaltándose que en ellas, los Leptosoles tuvieron un promedio mayor al doble en sus concentraciones que la de los Vertisoles (de 0.85-2.45 mg/kg a 0.36 - 1.29 mg/kg) (cuadro 19b).

Cuadro 19. a. Valores de As total (mg/Kg) en suelos regados con agua residual por más de 100 años. En negritas se resaltan los valores mayores con relación a los canales y en gris las diferencias más importantes entre los puntos.

Vertisoles

CANAL DE RIEGO PRINCIPAL

CANAL DE RIEGO

PARCELA 1			PARCELA 3			PARCELA 4		
Linea			Linea			Linea		
A	B	C	A	B	C	A	B	C
4.00	4.21	3.41	4.13	4.11	4.93	4.64	5.11	5.12
3.32	2.43	2.68	3.31	4.18	4.02	3.92	2.86	4.30
2.38	2.61	2.51	4.00	2.73	2.95	3.45	4.17	3.67



CANAL DE RIEGO PRINCIPAL

CANAL DE RIEGO

PARCELA 5			PARCELA 6		
Línea			Línea		
A	B	C	A	B	C
4.87	4.97	5.76	5.57	5.56	6.47
3.57	4.37	3.88	4.79	5.11	4.82
3.56	3.90	3.45	3.69	4.51	4.05

Leptosoles

CANAL DE RIEGO PRINCIPAL

CANAL DE RIEGO

PARCELA 7			PARCELA 8			PARCELA 9		
Línea			Línea			Línea		
A	B	C	A	B	C	A	B	C
2.23	2.80	2.46	2.59	2.40	2.23	2.16	1.93	1.99
2.88	2.65	2.25	3.06	2.62	2.97	2.95	2.47	2.91
3.63	3.72	2.31	2.16	1.92	2.74	2.17	2.53	2.78

CANAL DE RIEGO PRINCIPAL

CANAL DE RIEGO

PARCELA 10			PARCELA 11		
Línea			Línea		
A	B	C	A	B	C
3.36	2.32	2.38	2.85	3.34	2.4
3.41	2.63	2.69	2.07	3.15	2.37
2.53	3.10	2.53	3.54	3.08	2.79



b. Valores promedio de As total (mg/ Kg) en suelos regados aproximadamente durante 10 años.

Vertisoles

CANAL DE RIEGO PRINCIPAL

CANAL DE RIEGO	PARCELA 12			PARCELA 13			PARCELA 14		
	Línea			Línea			Línea		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
	1.14	1.29	0.92	0.65	0.94	0.47	0.81	0.84	0.83
	1.13	1.06	1.12	0.63	0.58	0.36	0.94	0.96	1.11
0.99	0.92	1.04	0.44	0.62	0.55	0.99	1.12	1.03	

CANAL DE RIEGO PRINCIPAL

CANAL DE RIEGO	PARCELA 15			PARCELA 16			PARCELA 17		
	Línea			Línea			Línea		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
	1.7	2.27	1.85	1.64	1.79	1.92	1.43	1.43	1.42
	1.91	1.75	1.63	2.45	2.18	2.14	1.79	1.91	1.65
1.73	1.28	1.52	1.35	1.72	0.85	1.72	1.83	1.48	

Determinación de arsénico soluble en NH_4NO_3

Las concentraciones de arsénico soluble en NH_4NO_3 únicamente se realizaron para los suelos agrícolas y se presentan en la figura 8. Se observa que los Vertisoles presentan concentraciones muy pequeñas (menores a 0.007 mg/Kg) de este elemento y en la mayoría de los casos, debajo del límite de detección (0.5 ppb) por lo que no se graficaron todos los datos. Los Leptosoles regados por menor tiempo con agua residual presentaron las mayores concentraciones de As soluble cuantificadas, siendo cerca de tres veces mayores que en los Vertisoles (alrededor

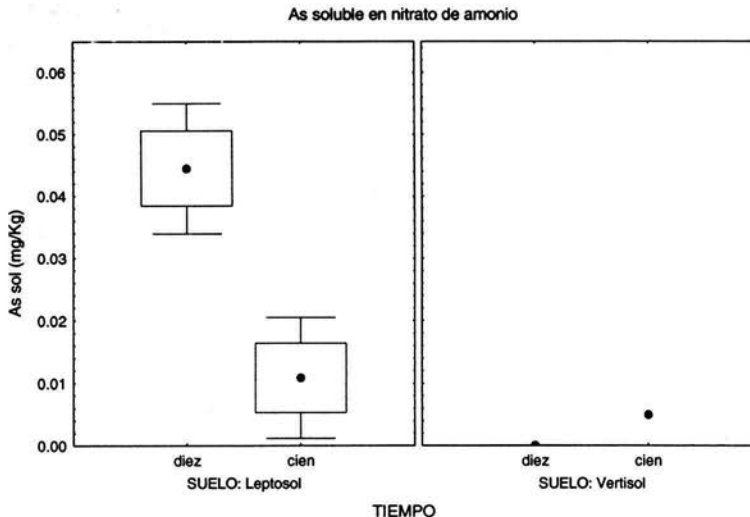


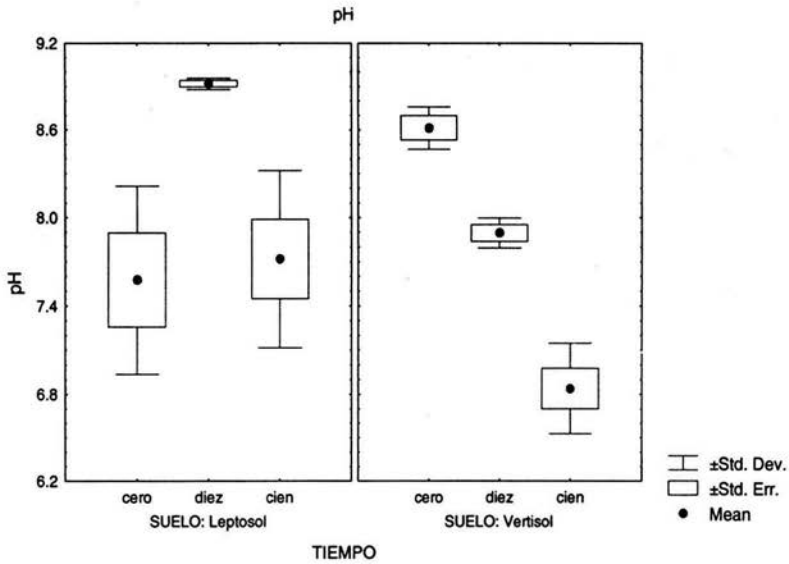
Figura 8. Concentraciones de As soluble en NH_4NO_3 en dos tipos de suelos regados con agua residual no tratada por distintos periodos de tiempo.

Determinación de pH y materia orgánica.

En la figura 9 a y b se muestran los valores de pH y conductividad eléctrica respectivamente en agua (relación 1:5) de los suelos estudiados. Los valores son cercanos a neutros en los Vertisoles regados por mayor tiempo y de neutros a moderadamente básicos en el resto. En los Vertisoles estos valores disminuyen conforme incrementa el tiempo bajo riego de manera ligera pero significativa. En los Leptosoles, los suelos regados por diez años presentaron el valor más alto y, en general, una mayor heterogeneidad que en los Vertisoles. Se observa que la conductividad eléctrica es menor en general en los Vertisoles y en los Leptosoles no irrigados con agua residual. De la misma forma, la variabilidad en estos suelos es mucho mayor que en los Vertisoles.



a



b

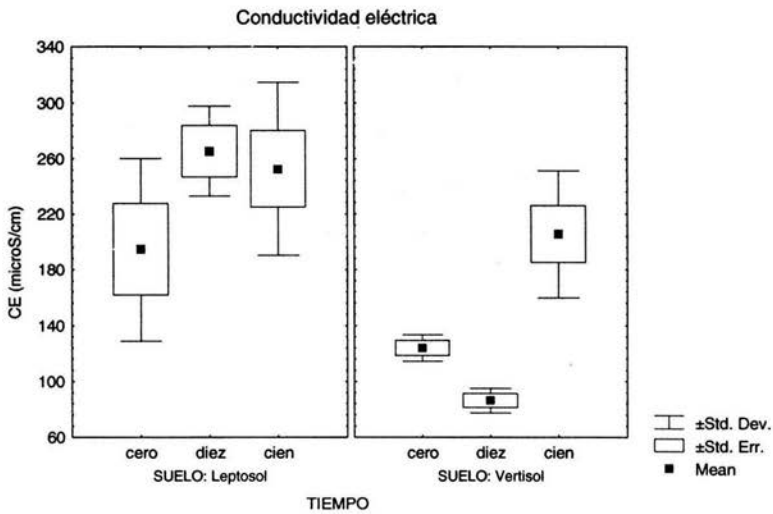
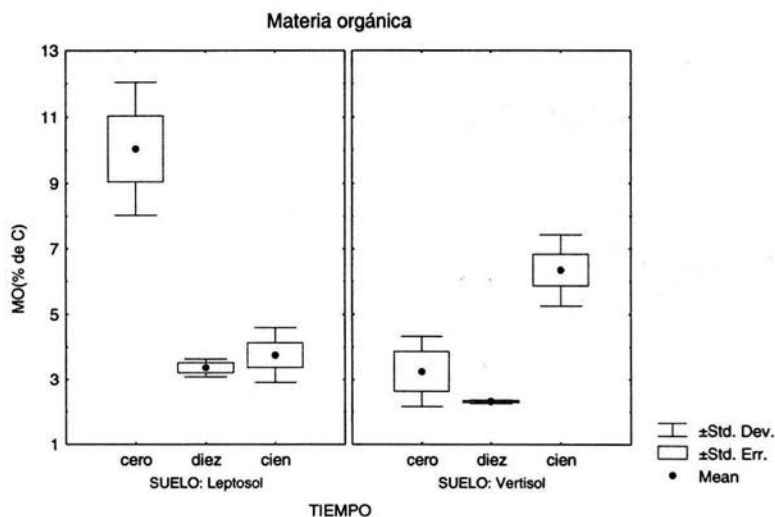


Figura 9. Valores de pH y conductividad eléctrica (CE) en los suelos estudiados.



En relación a la materia y el C orgánicos, los valores encontrados se presentan en la figura 10. En general, todos los suelos tienen un contenido significativo de materia orgánica (> 2 %) y el mayor cercano al 10 %, se presentó en los Leptosoles nunca regados. En los Vertisoles el mayor contenido corresponde a los regados por mayor tiempo con agua residual. Debido a que el C orgánico es una parte proporcional de la materia orgánica, los contenidos de este elemento dan gráficas idénticas pero con distintas unidades.



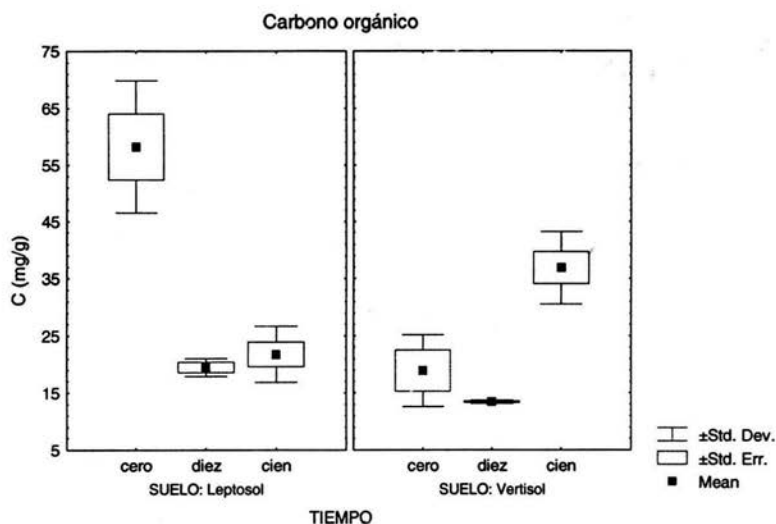


Figura 10. Contenidos de materia orgánica (superior) y carbono orgánico total (inferior) de los suelos estudiados, regados por distintos periodos con agua residual.

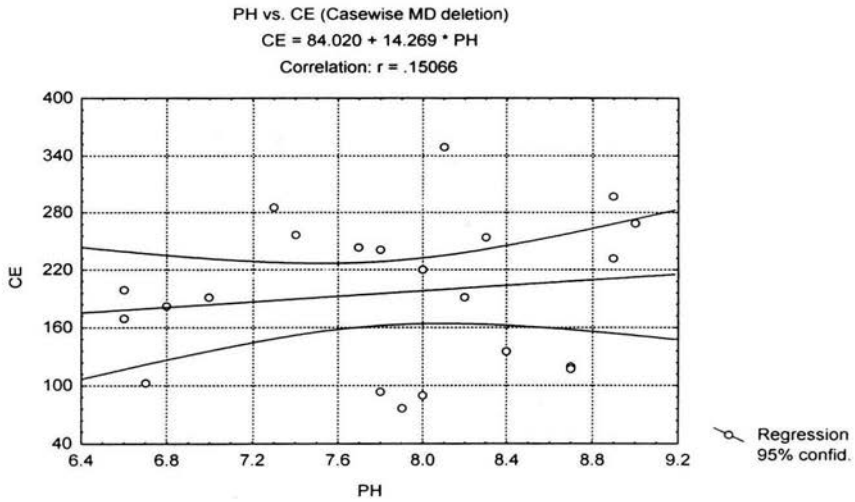
Correlaciones entre las concentraciones de arsénico y algunas propiedades edáficas.

Las figuras 11-17 muestran los resultados de correlaciones entre el arsénico total y soluble con la conductividad eléctrica, el pH, la materia orgánica (MO) y el carbono (C). El cuadro 20 muestra los valores de estas correlaciones.

Entre las propiedades de los suelos, no se encontró relación entre el pH y la conductividad eléctrica en general (Fig. 11a). Por tipo de suelo, se observó que las correlaciones son débiles e inclusive contrarias, siendo en los Leptosoles ligeramente positiva y en Vertisoles negativa con valores de r^2 muy similares.



a



b

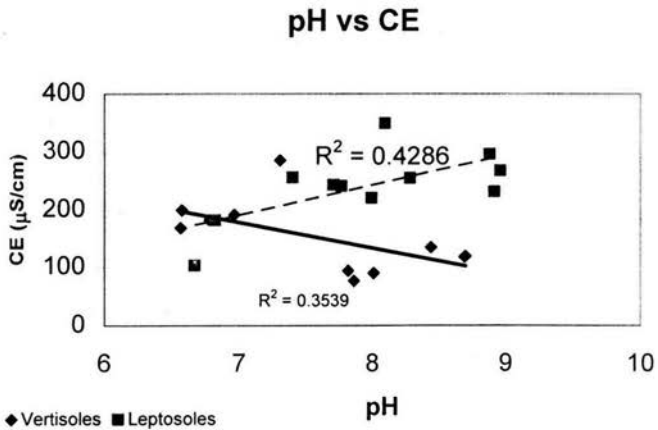
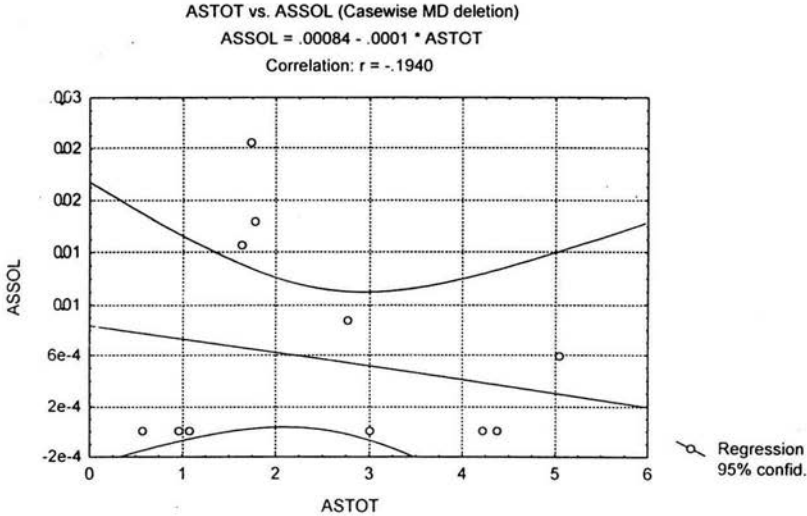


Figura 11. Correlaciones totales (a) y tipo por suelo (b) entre el pH y la CE en los suelos estudiados.



No se encontró relación en general entre la fracción de arsénico soluble con relación al total (Fig. 12a). Sin embargo, por tipo de suelo (Fig. 12b), se observa que en los Leptosoles la correlación es alta y positiva.

a



b

As total vs. As soluble

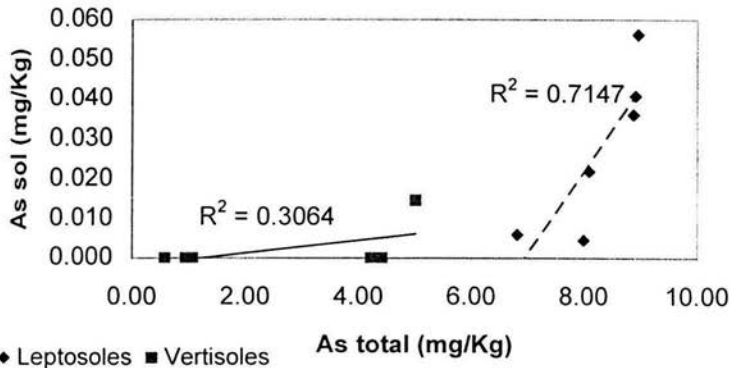
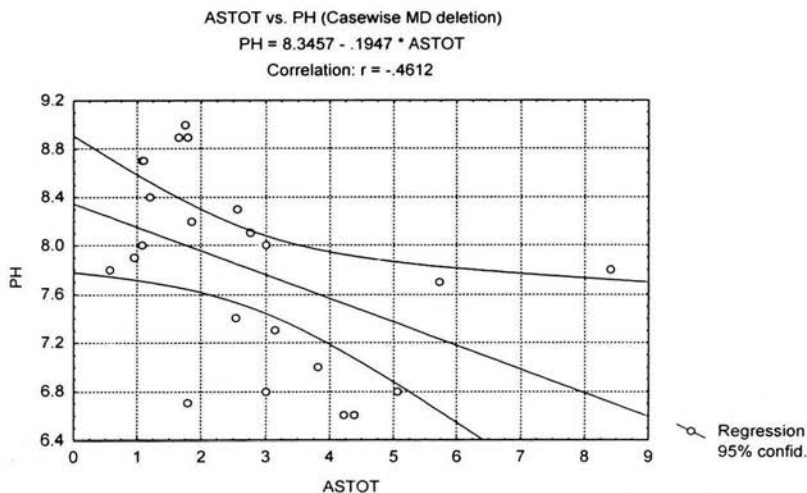


Figura 12. Correlaciones generales (a) y tipo por suelo (b) entre el As total vs. As soluble



La correlación entre los valores de pH y arsénico total no fue significativa (Fig. 13a) pero se observa que en los Vertisoles es altamente significativa (Fig 13b). La conductividad eléctrica no presentó una correlación significativa con el arsénico total (Fig. 14). Por otro lado, el arsénico soluble mostró correlaciones positivas entre el pH (Fig 15a) y la CE (Fig. 15b).

a



b

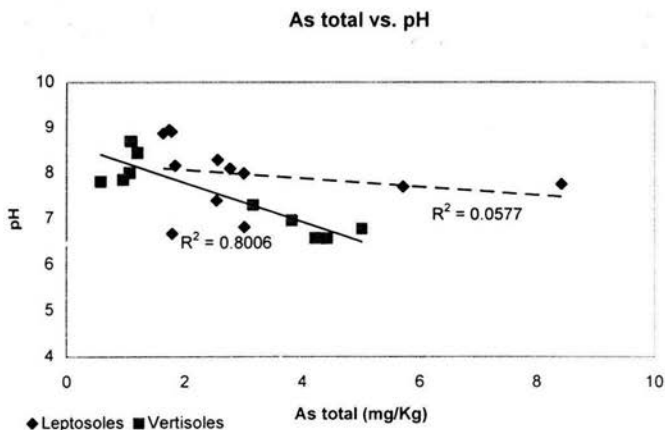


Figura 13. Correlaciones generales (a) y por tipo de suelo (b) entre el As total vs. pH.

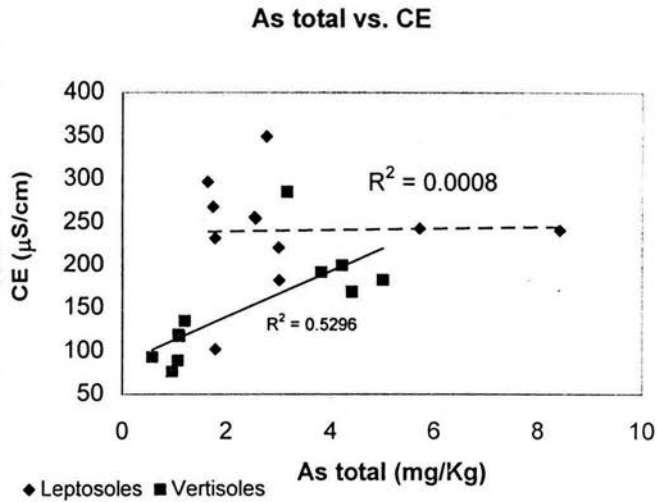
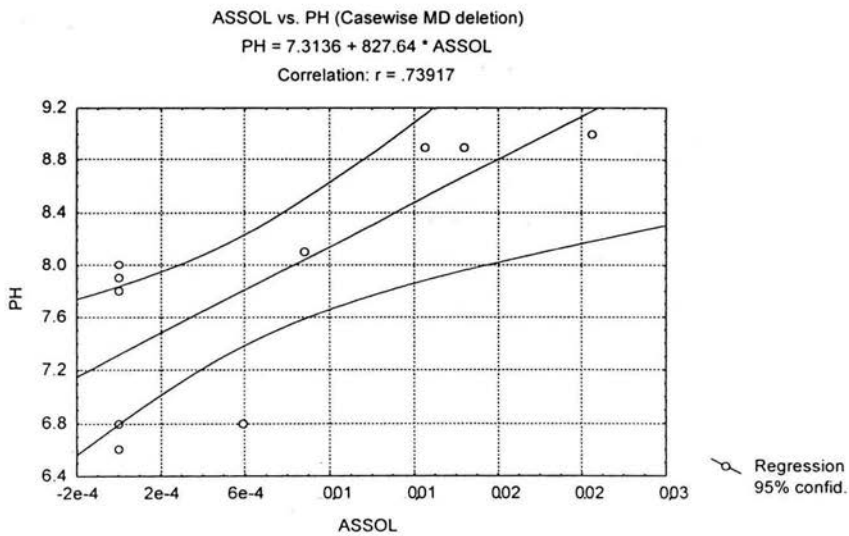


Figura 14 Correlación entre la conductividad eléctrica y el As total por tipo de suelo

a





b

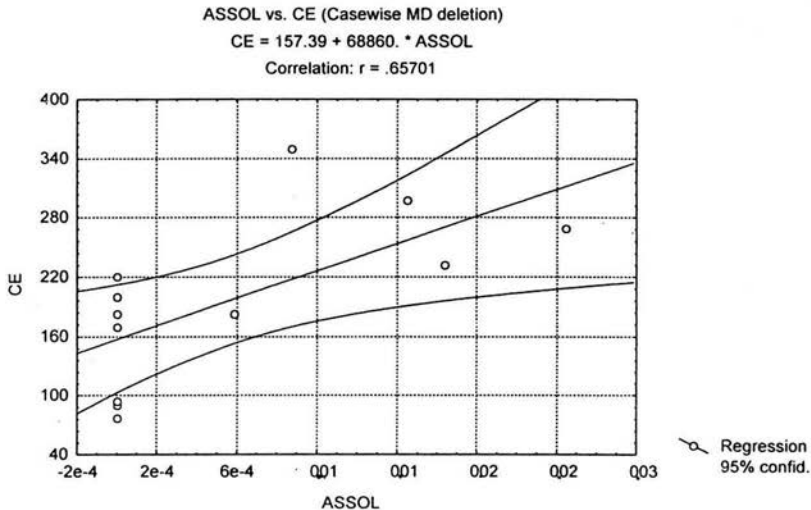
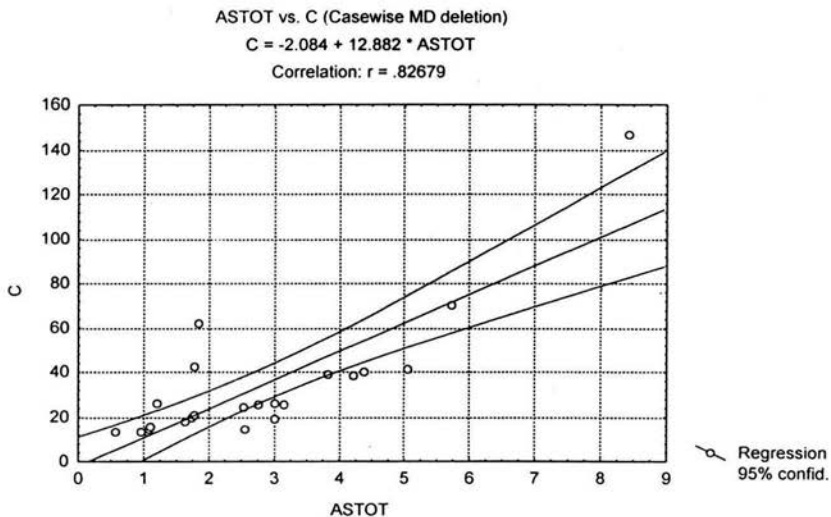


Figura 15. Correlaciones generales entre el As soluble vs. pH (a) y entre el As soluble vs. CE (b).

En el caso de la materia orgánica y carbono del suelo, se observó una muy alta correlación significativa y positiva para el As total y que fue por lo contrario ligeramente negativa pero no significativa para la fracción soluble en nitrato de amonio (Fig. 16 a y b). La figura 17 muestra que en los Vertisoles, el As total está fuertemente asociado a la materia orgánica.



a



b

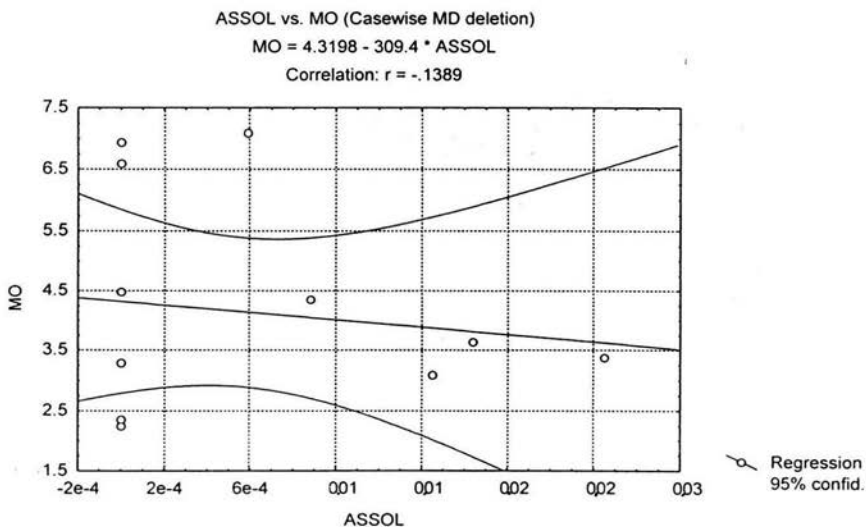


Figura 16. Relación entre materia y C orgánico del suelo y el contenido de arsénico total y soluble en los suelos estudiados.



As total vs. Materia orgánica

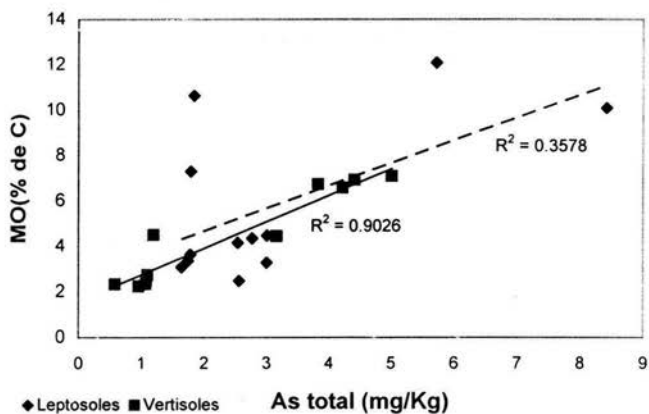


Figura 17. Correlaciones por tipo de suelo entre el As total vs. Materia orgánica.

Cuadro 20. Correlaciones generales entre el arsénico total y soluble en NH_4NO_3 y algunas propiedades edáficas en los suelos estudiados. En negritas se presentan las correlaciones significativas ($p < 0.05$).

	As total	CE	pH	C	MO	As soluble
As total	1					
CE	0.25	1.00				
pH	-0.46	0.37	1.00			
C	0.96	0.19	-0.72	1.00		
MO	0.96	0.19	-0.72	1.00	1.00	
As soluble	-0.19	0.66	0.74	-0.14	-0.14	1.00

n=12



*La ciencia es el alma de la
prosperidad de las naciones
y la fuente de vida de todo
progreso.*

Louis Pasteur

5. DISCUSIÓN

Arsénico total en los suelos con relación al tiempo de irrigación.

Las concentraciones de arsénico total en ambos tipos de suelo cuando son regados por más tiempo se incrementaron, aún cuando en los Leptosoles no fueran significativas al ser comparadas con los valores de suelos no regados con agua residual (Figura 7). El análisis de varianza demostró que tanto el tiempo como el tipo de suelo y su interacción son altamente significativos (Cuadro 17). Los Vertisoles presentaron una mayor acumulación de este elemento en la capa superficial, lo cual concuerda con el comportamiento de acumulación en complejos organo-minerales de otros metales pesados descritos anteriormente (Siebe, 1994b; Siebe, 1995). En éstos, los valores de los suelos irrigados por aproximadamente diez años y no irrigados fueron muy similares y no hay diferencia estadísticamente significativa (95% de confiabilidad). Sin embargo, la desviación estándar de los suelos regados es mucho mayor y la de los no regados es casi despreciable, lo que refleja la variabilidad en las concentraciones que se pueden encontrar en los suelos irrigados para su manejo agrícola.

Por otro lado, las concentraciones de arsénico en los suelos irrigados por mayor tiempo, están dentro del amplio intervalo caracterizado para suelos naturales, de 5-10 mg/Kg (Fergusson, 1990; Bhumbra y Keefer, 1994; O'Neill, 1995). Lindsay (1979) estableció niveles de fondo para suelos no contaminados entre 1-40 mg/Kg, Woolson (1983) de 0.4 a 100 mg/Kg y Davis y Rosalen (1996) de 0.1 a 97 mg/Kg con un valor medio de 7.2 mg/Kg. El-Bassam *et al.* (1979) cuantificaron en suelos de Alemania fertilizados durante 80 años con lodos residuales tratados, concentraciones de 8.7 mg/kg de este elemento. En México se han encontrado niveles de fondo en el norte del país para suelos no contaminados que varían de 5 a 64 mg/Kg (Fernández, 2002). Si bien, se encontraron valores de alrededor de 1 mg/Kg en Vertisoles, también se determinaron concentraciones de 5-8 mg/Kg en



Leptosoles, las cuales son mayores que las concentraciones encontradas en suelos regados por 100 años, lo que deja claro que es necesario hacer un estudio en diversos suelos en zonas aledañas a los cultivos para establecer los niveles de fondo confiables y poder contrastar valores de referencia contra los valores obtenidos en suelo regados por 10 y 100 años.

Dado que los valores descritos en la literatura internacional para suelos agrícolas no contaminados contienen hasta 20 mg de As/Kg suelo (Wauchope, 1983 y Nriagu, 1994), se destaca que que las concentraciones para este elemento en los suelos regados por más de 100 años, se encuentran por debajo de este valor, aunque esto no permite decir que no están contaminados. Sobre todo porque se ve claramente que el efecto del tiempo de riego produce un incremento de un 50 % en los Leptosoles y tres veces mayor en los Vertisoles. Según lo observado en ambos tipos de suelos y teniendo en cuenta que existen otras posibles vías de salida de este elemento en el edafocistema como pudieran ser, la lixiviación a los mantos freáticos, la traslocación a los cultivos y la volatilización por la acción microbiana; se puede decir que en el balance total se requeriría de aproximadamente más de 50 años para que se acumulara 1 mg de este elemento en la capa arable en los Leptosoles y en el mismo tiempo se acumularía tres veces más en los Vertisoles, siempre y cuando, la calidad de las aguas residuales se mantuviera fluctuando de manera similar de los años cincuentas para el fin del siglo pasado. Se debe considerar, sin embargo, que en México se pueden encontrar valores naturales de arsénico heredados del material parental de hasta 80 mg/Kg (Gutiérrez y Macías, 1999) y que los datos aquí discutidos representan únicamente lo cuantificado en dos áreas de muestreo. Se halló una gran variabilidad en los Leptosoles nunca antes irrigados, ya que se encontraron en unos cuantos metros concentraciones de 4 a 7 veces mayores por lo que estos valores si bien, corresponden a suelos no irrigados con agua residual, no pueden tomarse como referencia y no representan a la mayoría de los suelos agrícolas regados con aguas residuales en el Valle del Mezquital.

Como se hizo hincapié en la introducción, no se encontraron referencias acerca de la tasa de acumulación de este elemento en suelos regados con aguas residuales, en donde el aporte de metales, para que sea significativo y se acumule en la capa arable, requiere de mucho más tiempo en relación a los suelos fertilizados con lodos residuales. En relación a la regulación, también cabe añadir



que las normas dadas por la DGNTI-COPANIT (2000) recientemente establece límites máximos permisibles en suelos agrícolas de 40 mg/Kg de suelo.

En un mismo tiempo de riego, aunque no de un mismo manejo agrícola dada la naturaleza distinta de los dos suelos, el arsénico tiende a acumularse más rápidamente en los Vertisoles que en los Leptosoles, lo cual resulta lógico porque los suelos arenosos suelen contener concentraciones de metales menores que los suelos aluviales y ricos en materia orgánica. En suelos arcillosos como los Vertisoles, el arsénico se encuentra fuertemente adsorbido. Galba y Polacek (1973) encontraron que la sorción de arseniato en suelos se incrementaba con el contenido de arcilla, especialmente en partículas de menos de 0.001 mm de diámetro. También se encontraron altas concentraciones de As en las parcelas con más contenido de materia orgánica, las cuales son las correspondientes a Vertisoles regados durante 100 años.

Concentración de arsénico total en las parcelas conforme a los canales de riego.

Respecto a las concentraciones de arsénico total relacionadas con la proximidad de la muestra de suelo analizada a los canales de riego, se puede aseverar que existe una tendencia a la acumulación de este elemento en el suelo que se encuentra en la proximidad del canal principal por donde fluye la lámina de riego. Esta tendencia a la acumulación es únicamente evidente en los Vertisoles regados por más de cien años. Sin embargo, con relación al canal lateral, no se manifestó ni siquiera en estos suelos una clara acumulación y los datos de arsénico fueron más variables. Esto aunado a que, en los Leptosoles, tampoco se vió una tendencia clara a la acumulación ni en el canal principal ni tampoco en el lateral (Cuadro 19), lo que parece deberse a que por un lado, no siempre fue posible identificar la posición del canal principal de riego en Leptosoles de 10 y 100 años. La definición de los canales al parecer ha variado conforme la distribución de las parcelas que en los Leptosoles irrigados por aproximadamente cien años, ha tomado formas distintas quizá por la renta de las mismas para cultivo o por cambio de dueños y fragmentación. Esto se tiene documentado con los estudios anteriores que se han llevado a cabo por el grupo de trabajo (Laboratorio de Edafología Ambiental (LEA) del Instituto de Geología, UNAM comunicación personal). En los suelos regados por diez años, tampoco se evidenció un gran canal principal debido



a que estos terrenos se han incorporado al riego y antes eran de temporal, el riego se ha dado a manera de subcanales que rodean a la parcela por dos lados y que se definen nuevamente en cada estación de cultivo, pudiendo cambiar algunos de ellos de posición o a veces no son evidentes en las parcelas.

La tendencia a la acumulación de arsénico junto al canal principal en los Vertisoles regados por más de 100 años, coincide con las observaciones de campo de costras salinas superficiales observadas en los primeros metros cercanos de la parcela (aproximadamente en los cinco primeros). Las propiedades argílicas de los suelos, la lámina de riego mucho mayor, la posición de estas parcelas con respecto al gran canal principal para el área, hacen posible que se dé este hecho.

Concentración de arsénico soluble en NH_4NO_3

La identificación y cuantificación de los elementos presentes en las diferentes fracciones asociadas a los componentes individuales del suelo, puede proporcionar una mejor caracterización de la disponibilidad de los elementos potencialmente tóxicos para la planta, así como, el comportamiento de éstos en el suelo. Las extracciones secuenciales se realizan para evaluar la movilidad de los EPT's en suelo. Las diferentes fracciones son: fracción soluble en agua, fracción intercambiable, fracción unida a óxidos de Mn y/o Fe, fracción unida a materia orgánica y la fracción residual. En la fracción soluble en agua se encuentran los elementos presentes en la solución del suelo, ésta es la que tiene mayor disponibilidad para la planta. La fracción intercambiable describe la parte de los elementos que se encuentran unidos a algunos complejos de sorción del suelo. Por ejemplo, en suelos de México cercanos a una presa de Jales se han encontrado concentraciones de arsénico soluble en agua de 3.22 mg/Kg para suelos alejados 250 m de la presa y de 2.7 mg/Kg en suelos que se encontraban a 500 m. En contraste el arsénico extraíble en NaHCO_3 se encontró en concentraciones de 199.8 mg/Kg y 7.9 mg/Kg, respectivamente (Ramírez, 2003). En este trabajo, se llevó a cabo el análisis de arsénico soluble en el extracto de nitrato de amonio únicamente. Este extracto permitió cuantificar tanto, el arsénico soluble en agua, como el adsorbido a las fracciones sólidas del suelo. Lombi *et al.* (2000) encontraron en un estudio de disponibilidad de metales pesados, que entre los distintos extractantes para determinar las fracciones solubles, el nitrato de amonio estaba dentro de las



soluciones que extraía una mayor concentración de arsénico de los complejos de intercambio. Además, los valores de arsénico total fueron relativamente bajos en todos los suelos analizados, por lo que se esperaba que la fracción de solubles en agua estuviera por debajo de los límites analíticos de detección. De este modo, los valores de arsénico soluble se encontraron en algunas ocasiones por debajo del límite de detección. Los valores cuantificados para las muestras en las que si se pudo analizar también se encuentran muy bajas, siendo menores de 0.007 mg/Kg de suelo y las mayores en el orden de 0.030 a 0.056 mg/Kg, pertenecientes todas a los Leptosoles irrigados por diez años. Estos resultados no son consistentes con las concentraciones encontradas para arsénico total (Figuras 7, 8 y 12), aunque destaca el hecho de que éste último es mayor que en los Vertisoles regados por el mismo periodo. En la figura 12 b se aprecia que el As soluble está indirectamente relacionado con el total en los Leptosoles indicando que hay un factor de solubilización del mismo en el suelo que pudieran ser posiblemente los carbonatos. Relacionando de manera global para el arsénico soluble en todas las parcelas, observamos que existe una correlación significativa entre el pH y el arsénico soluble. Es entonces factible que la mayor solubilidad encontrada de este elemento en los Leptosoles de 10 años se deba a efecto del pH (Fig. 15). En otros suelos calcáreos se han encontrado concentraciones de arsénico soluble en agua entre 0.005 y 0.017 mg/L (Sadiq, 1997). Excepcionalmente en suelos no contaminados y generalmente, en suelos contaminados, pueden haber concentraciones de arsénico soluble más altas, principalmente cuando las condiciones son muy reductoras o el pH es muy alcalino. Lombi *et al.* (2000) encontraron concentraciones para la misma solución extractora entre 3.26 y 4.88 mg/Kg que correspondería en estos suelos a concentraciones de la fracción total. Száková *et al.* (1999) encontraron que la fracción soluble no excede el 10 % de la concentración total de los elementos. En la fracción intercambiable realizada con CH₃COOH (0.11M) 1:40 (p:v) encontraron que al incrementar el pH del suelo, se aumenta la lixiviación de este elemento; la cantidad de arsénico presente en esta fracción es del 4 % de la concentración total. En este estudio, ninguna de las concentraciones detectadas en el extracto soluble está correlacionada con las concentraciones de los totales y tampoco llegan a ser del 0.05 % de los mismos. La disponibilidad de este elemento se ve claramente influenciada por el tipo de suelo (Siebe, 1994b; Siebe y Fisher, 1996) dado que en los Vertisoles las concentraciones no fueron detectables para hacer alguna correlación con las propiedades.



En las normas referidas en el presente trabajo no se establecen límites de arsénico soluble, para estas fracciones. Esto quizá sea debido a la gran variabilidad de las concentraciones encontradas según los extractantes, los tipos de suelos, etc. El cuadro 21 resume algunas concentraciones de arsénico soluble extraídas con diferentes extractantes.

Cuadro 21. Concentraciones de arsénico soluble en diferentes extractantes.

Suelo	Agua	NH ₄ NO ₃ mg/Kg	NaHCO ₃ mg/Kg	CH ₃ COOH
Száková, 1999	0.4 %			4 %
Lombi <i>et al.</i> , 2000				
Arena		<l.d* - 4.55		
Limo		< l.d. - 4.88		
Arcilla		< l.d. - 3.26		
Australia	10-100 mg/Kg		5 – 200	
Tailandia	1 mg/Kg		1.5	
Ramírez, 2003				
México				
suelos a 250 m	3.22 mg/Kg		199.8	
suelos a 500 m	2.7mg/Kg		7.9	

* l. d. = límite de detección a 0.5 ppb



Correlaciones entre las concentraciones de arsénico y algunas propiedades edáficas.

Las propiedades de un suelo reflejan la interacción de varios procesos de formación que suceden de forma simultánea tras la acumulación del material parental. Algunas sustancias se añaden al terreno y otras se lixivian o se traslocan. La transferencia de materia entre horizontes es muy común sobre todo en los Vertisoles nombre derivado del latín *vertere*, que significa que se *vierten en sí mismos*. Todos estos procesos se producen a velocidades diversas y en direcciones diferentes. El área de estudio presenta principalmente los suelos de tipo Leptosol y Vertisol. El nombre Leptosol (del griego *Leptos*, delgado) es utilizado para connotar suelos someros cubriendo rocas, rocas parcialmente alteradas o material sumamente calcáreo, así como suelos que presentan, en peso, menos del 10 por ciento del material fino de la tierra. Estos no incluyen suelos someros en los cuales las capas superficiales han sido endurecidas mediante procesos pedogénicos (Spaargaren, 1994). Los Leptosoles representan la fase inicial de la formación del suelo lo cual indica que son los precursores de los suelos jóvenes o débilmente desarrollados.

Lombi *et al.* (2000) encontraron que la distribución de arsénico varía con la textura del suelo. Muchas propiedades del suelo están relacionadas con los fenómenos de superficie que ocurren en la interfase líquido-sólido; la superficie de contacto aumenta al disminuir el tamaño de partícula (arena < limo < arcilla). Algunos autores (Yang, 1983; Shen *et al.*, 1983) describen que existe una correlación positiva entre la arcilla y la concentración de arsénico en suelo. En contraste con los suelos con un gran contenido de arena o ricos en silicio y aluminio, las concentraciones de As son pequeñas (Koyama, 1975; Shen *et al.*, 1983). En los suelos del Valle, esta propiedad parece influenciar la retención a largo plazo de arsénico en los Vertisoles como se ve en los regados por más de un siglo y, a corto plazo, como se había discutido puede influenciar más el pH. Como Jacobs y Keeny (1970) y Woolson *et al.* (1971) encontraron que la concentración de As soluble es menor en suelos con textura fina, en los Leptosoles, de textura menos fina, la disponibilidad es mayor.

El pH de los suelos es de ligeramente alcalino a alcalino en los Leptosoles y de neutro a alcalino en los Vertisoles. En el caso particular de este trabajo, el pH de los suelos es menos básico en los suelos regados por mayor tiempo. Esto pudiera



deberse a un lavado de las sales carbonatadas que originariamente están presentes dada la naturaleza árida del Valle (Allison *et al.*, 1977). Sin embargo, la mayoría de las determinaciones anteriores en los mismos suelos e inclusive, parcelas (Siebe, 1994b; Langer, 1999; Ortega-Larrocea, 2001), no coinciden con esta ligera acidificación encontrada, principalmente en los Vertisoles regados por cien años. Se hicieron varias lecturas de las muestras en diferentes laboratorios y procedimientos por lo que se descarta un error en la medición. Es posible que se deba a un efecto de manejo de las parcelas por la aplicación de algún producto agroquímico aunque no se cuenta con esta información de campo.

Por otro lado, la conductividad eléctrica, que es la capacidad que tienen las sales inorgánicas en solución de permitir el paso de la corriente eléctrica (ASTM, 1994), sí fue una propiedad consistente con la naturaleza de los suelos y con lo registrado anteriormente, siendo mayor en los Leptosoles y en el Vertisol regado por mayor tiempo. Esto se debe al mayor contenido de carbonatos que presentan los primeros (Siebe, 1994a) y en la tendencia a la salinización por el agua de riego. Los Leptosoles además, continúan siendo más heterogéneos también en esta propiedad y los Vertisoles tienen una tendencia a la retención de las sales por su textura arcillosa. A pesar de esto, todavía no hay una salinización evidente siendo menor a los 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dada la acidificación encontrada en los Vertisoles, la relación pH vs. CE no es consistente (Fig. 11a y b). La conductividad en medios líquidos está relacionada con el pH y la cantidad conducida dependerá del número de iones presentes y de su movilidad. Por tanto, la conductividad de una solución depende de todas las especies iónicas solubles generando la presencia de sales, un pH tendiente a la neutralidad, incluso fuertemente alcalino en el caso de la presencia de sodio. El contenido de calcio predomina en la naturaleza de los Leptosoles y el sodio tiende a acumularse conforme aumenta el tiempo bajo riego en ambos suelos (Langer, 1999).

La correlación entre As total y pH es inversa y altamente significativa para los Vertisoles ($r^2=-0.80$, figura 13b). Esto se puede deber a que el contenido de materia orgánica que se acumula en los Vertisoles pudiera producir una acidificación y una retención del arsénico total acomplejado. En los Leptosoles los valores de conductividad y pH son similares en ambos tiempos por lo que no ejercen un efecto en la retención del As total sino en su disponibilidad. Al analizar el comportamiento del contenido de arsénico total con el de materia orgánica, ambos se encuentran fuertemente asociados, independientemente de su naturaleza: en los Leptosoles



control no irrigados en los que por algún motivo en los puntos de recolecta había un mayor contenido de materia orgánica (posiblemente por el ramoneo), había más arsénico presente y en los Vertisoles regados por mayor tiempo cuyos contenidos de materia orgánica se deben a una acumulación por las aguas negras, esta asociación puede inclusive proceder del agua de riego e incorporarse el ion ya asociado con el riego (Fig. 16a). Esto sucede con el C orgánico total lo que todavía indica que puede estar fuertemente acomplejado debido a que en el extracto soluble, se puede encontrar más materia orgánica disuelta que en el probado aquí en el que los complejos iónicos adsorbidos dejan claro que la fase soluble no está asociada a la materia orgánica (Fig. 16b).

Este estudio deja de manifiesto que los suelos del Valle del Mezquital pueden tener un contenido de fondo de arsénico detectable de origen geogénico, como en muchos de los suelos de nuestro país. Sin embargo es sorprendente que el riego con aguas no tratadas no esté aumentando significativamente el contenido de este elemento en los suelos, aunque si es una fuente de aporte conforme el tiempo de riego. Esto se esperaba principalmente porque los detergentes y efluentes industriales pueden adicionar cantidades significativas de arsénico. Mundialmente se han estimado las toneladas de arsénico producidas por diferentes usos, tales como 8 000 t As/año procedente de los herbicidas. La tasa de aplicación de pesticidas se encuentra generalmente en el intervalo de 2-4 Kg As/ha, pero también se pueden utilizar grandes cantidades de ácido dimetil arsínico con una tasa de aplicación tres veces mayor (O'Neill, 1995). No se tienen registros precisos de los aportes de pesticidas en las parcelas de estudio, pero si se sabe que son usados por los agricultores, especialmente en periodos de plagas que proliferan por el riego residual. Aunque los pesticidas arsenicales están actualmente prohibidos, en las décadas pasadas en las que se usaban, es factible que hubieran sido incorporados en los suelos regados por cien años.

Los fertilizantes fosfatados son una fuente potencial de As y aunque en el Valle la fertilización de los suelos está implícita con el riego con aguas negras, este elemento se encuentra presente también en los detergentes fosforados. La concentración de As en el fertilizante puede variar dependiendo de la roca usada para producir el fertilizante. Una evaluación realizada por el Reino Unido estima un promedio de 7.7 mg As/Kg en la roca fosfatada. Esto sugiere que, con una tasa de aplicación de un peso promedio de fertilizante igual a 54,5 Kg P₂O₅/hectárea, la adición anual de As en el campo arable es cerca de 0,12 mg As/m². Esto es



equivalente a incrementar menos de 0.005% la concentración de As (si se asume una profundidad de 20 cm) (O'Neill, 1995). En el caso de los detergentes, anteriormente se destacó que tienen un elevado contenido de arsénico, tanto como 13.8 mg/Kg (Jenkins y Rusell, 1994). Si se documentara esto en relación a la cantidad de detergente vertida en los suelos y se hiciera una estimación del posible aporte vía detergentes, no se justificaría el contenido de As total en las parcelas irrigadas por más de un siglo. Es entonces una interrogante interesante documentar con cifras precisas cuál sería el balance de entrada de arsénico añadido a los suelos calculado con base en valores teóricos y reales como el arsénico cuantificado en las aguas de riego, conforme al cultivo, tipo de suelo y lámina de riego. Este ejercicio, además de llevar a cabo la medición en otras áreas del Distrito, podría poner de manifiesto si efectivamente el contenido del elemento detectado en los horizontes superficiales es bajo en relación al teórico calculado y al estimado con valores reales. Esto permitiría explicar la tendencia del As, así como de otros metales a concentrarse y permanecer en la capa superior mediante procesos abióticos (US Dep. Health & Human Services, 1998). En suelos con horizontes superficiales biológicamente activos, la actividad microbiana puede llegar a constituir un factor importante en la disminución de su concentración, como resultado de la volatilización en las capas superficiales del suelo, ya que los microorganismos son mediadores de su transformación en el suelo en compuestos arsenicales gaseosos (Woolson, 1977; Hassler *et al.*, 1984). Otros metales en el suelo tienen un comportamiento más estable en relación a que no son susceptibles a esta volatilización y es por eso que su contenido se vea claramente en aumento conforme a las prácticas agrícolas.



*La ciencia se compone de
errores, que a su vez son
los pasos hacia la verdad*

Julio Verne

6. CONCLUSIONES

Se demostró que el agua residual no tratada, es una fuente de aporte de arsénico a los suelos agrícolas del Valle del Mezquital, Hidalgo México. A lo largo de más de un siglo de riego, se encontraron concentraciones que no sobrepasan las normas ecológicas internacionales de tolerancia para este elemento (máximo de 5 mg/kg). Las concentraciones de este elemento variaron dependiendo del tipo de suelo estudiado: en los Vertisoles, se observó una clara tendencia a la acumulación de arsénico total, mientras que en los Leptosoles, se observó una mayor disponibilidad de arsénico soluble. Ambos procesos se relacionaron con el mayor contenido de materia orgánica y carbono de los primeros, junto con sus propiedades argílicas que retienen a este elemento haciéndolo menos disponible y por tanto con mayor tendencia a la acumulación. En el segundo, la solubilidad se relacionó con la conductividad eléctrica y el pH que son mayores dada la naturaleza carbonatada de estos suelos, haciendo que el arsénico estuviera menos retenido.

Se cuantificaron además, suelos nunca irrigados ni cultivados agrícolamente como suelo testigo pero se encontraron en los Leptosoles valores mayores a los suelos regados por mayor tiempo. Los puntos de muestreo fueron cercanos a las parcelas de riego, por lo que no se descarta alguna contaminación. Sin embargo, se destaca la necesidad de hacer un estudio para establecer los niveles de fondo en el Valle, con el objeto de deslindar los contenidos posibles del material parental con aquellos del riego.



A nivel de la parcela, se estudió si la acumulación de arsénico por el riego estaba relacionada con los puntos de entrada de la lámina de riego y se encontró una tendencia a la acumulación únicamente en los Vertisoles, regados por más tiempo. Estudiar la acumulación en estos puntos, se hizo con la finalidad de prevenir una mayor traslocación en las plantas que se cultivan lateralmente a los canales, por lo que se pueden sugerir prácticas de manejo adecuadas, como por ejemplo, el sembrar plantas hiperacumuladoras en esta franja.

Las concentraciones de arsénico total encontradas fueron muy bajas en relación a lo esperado, dado que el aporte de este elemento en las aguas se puede dar por diversas vías: mediante los diversos detergentes que lo contienen en cantidades detectables, tanto como en los productos pesticidas y herbicidas que se manejaron el siglo pasado contra el control de plagas, muchas producidas por el mismo riego con agua residual. Esto pone de manifiesto que se debe hacer un estudio más completo en otras parcelas agrícolas del Distrito, así como en los contenidos en las aguas. Las rutas biogeoquímicas del arsénico incluyen vías de volatilización (metilación) llevadas a cabo por los microorganismos y también lixiviación a mantos freáticos. Conocer de qué manera este elemento se está incorporando y manteniendo o movilizándose en el edafosistema, es fundamental para su manejo. Se tiene muy poca documentación sobre el estudio del arsénico en los suelos del Valle del Mezquital, por lo que es probable que existan muy pocos datos del elemento. La presente investigación es una contribución importante sobre la diagnosis de detección, acumulación y origen de este elemento en el Distrito de Riego de aguas residuales más antiguo e importante en extensión del mundo.



*La inteligencia no radica en cuánto sabes,
sino en lo bien que sabes
emplear lo poco que sepas*
Anónimo

7. ANEXOS

7.1. Información sobre las parcelas muestreadas.

Cuadro 22. Coordenadas GPS de las parcelas muestreadas durante el trabajo.

Las letras de las líneas indican el punto de geoposición según la figura 18. Datos de las parcelas muestreadas el 4 de Julio de 2003. La línea indica el punto en la parcela en que se tomó el dato (Fig.18, anexo 7.2)

Vertisoles regados durante más de cien años.

Parcela 1. Sin cultivar, detrás de la ex-hacienda de Ulapa. Línea A.

Coordenadas	UTM
20°08'28 N	14482459 E
99°10'05 W	2226898 N
20°08'29 N	14482467 E
99°10'05 W	2226932 N
20°08'30 N	14482469 E
99°10'05 W	2226958 N

UTM = Universal Transverse Mercator (por sus siglas en inglés)

Parcela 3. Cultivada con alfalfa de 1 año en la que había pasto entre los canales. Línea C.

Coordenadas	UTM
20°08'29 N	14482306 E
99°10'11 W	2226939 N
20°08'30 N	14482315 E
99°10'10 W	2226979 N
20°08'31 N	14482469 E
99°10'10 W	2227008 N



Parcela 4. Cultivada con alfalfa. Línea C.

Coordenadas	UTM
20°08'30 N	14482217 E
99°10'14 W	2226954 N
20°08'30 N	14482225 E
99°10'13 W	2226980 N
20°08'31 N	14482234 E
99°10'13 W	2227015 N

Parcela 5. Cultivada con alfalfa. Línea A.

Coordenadas	UTM
20°08'30 N	14482074 E
99°10'19 W	2226970 N
20°08'31 N	14482082 E
99°10'18 W	2226990 N
20°08'31 N	14482090 E
99°10'18 W	227015 N

Parcela 6. Cultivada con alfalfa. Línea C.

Coordenadas	UTM
20°08'31 N	14481959 E
99°10'23 W	2226985 N
20°08'31 N	14481963 E
99°10'22 W	2227005 N
20°08'32 N	14481964 E
99°10'22 W	2227014 N

Leptosoles regados durante más de cien años.

Parcela 7. Cultivada con alfalfa. Línea A.

Coordenadas	UTM
20°08'28 N	14481533 E
99°10'37 W	2226910 N
20°08'29 N	14481540 E
99°10'37 W	2226933 N
20°08'29 N	14481545 E
99°10'37 W	2226949 N



Parcela 8. Cultivada con chile. Línea C.

Coordenadas	UTM
20°08'26 N	14481599 E
99°06'35 W	2226853 N
20°08'27 N	14481604 E
99°10'35 W	2226868 N
20°08'27 N	14481617 E
99°10'34 W	2226884 N

Parcela 9. Cultivada con alfalfa. Línea A.

Coordenadas	UTM
20°08'24 N	14481949 E
99°10'23 W	2226784 N
20°08'24 N	14481953 E
99°10'23 W	2226799 N
20°08'25 N	14481955 E
99°10'23 W	2226813 N

Parcela 10. Cultivada con tomate Línea C.

Coordenadas	UTM
20°08'26 N	14481940 E
99°10'23 W	2226847 N
20°08'27 N	14481949 E
99°10'23 W	2226864 N
20°08'27 N	14481957 E
99°10'23 W	2226883 N

Parcela 11. Cultivada con alfalfa. Línea C.

Coordenadas	UTM
20°08'24 N	14482163 E
99°10'16 W	2226775 N
20°08'24 N	14482167 E
99°10'15 W	2226796 N
20°08'25 N	14482173 E
99°10'15 W	2226822 N



Datos del Segundo Muestreo realizado el 29 de Agosto de 2003.

Vertisoles regados con aguas residuales por aproximadamente diez años.

Parcela 12. Fue cultivada anteriormente pero se veía en reposo.

Coordenadas	UTM
20°08'49 N	14483656 E
99°09'24 W	2227541 N

Leptosoles regados con aguas residuales por aproximadamente diez años

Parcela 15. Se acababa de cosechar trigo, parcela situada muy cerca de la bomba de PEMEX. Línea A.

Coordenadas	UTM
20°08'41 N	14486416 E
99°07'44 W	2227299 N



7.2. Esquema de localización de las parcelas muestreadas.

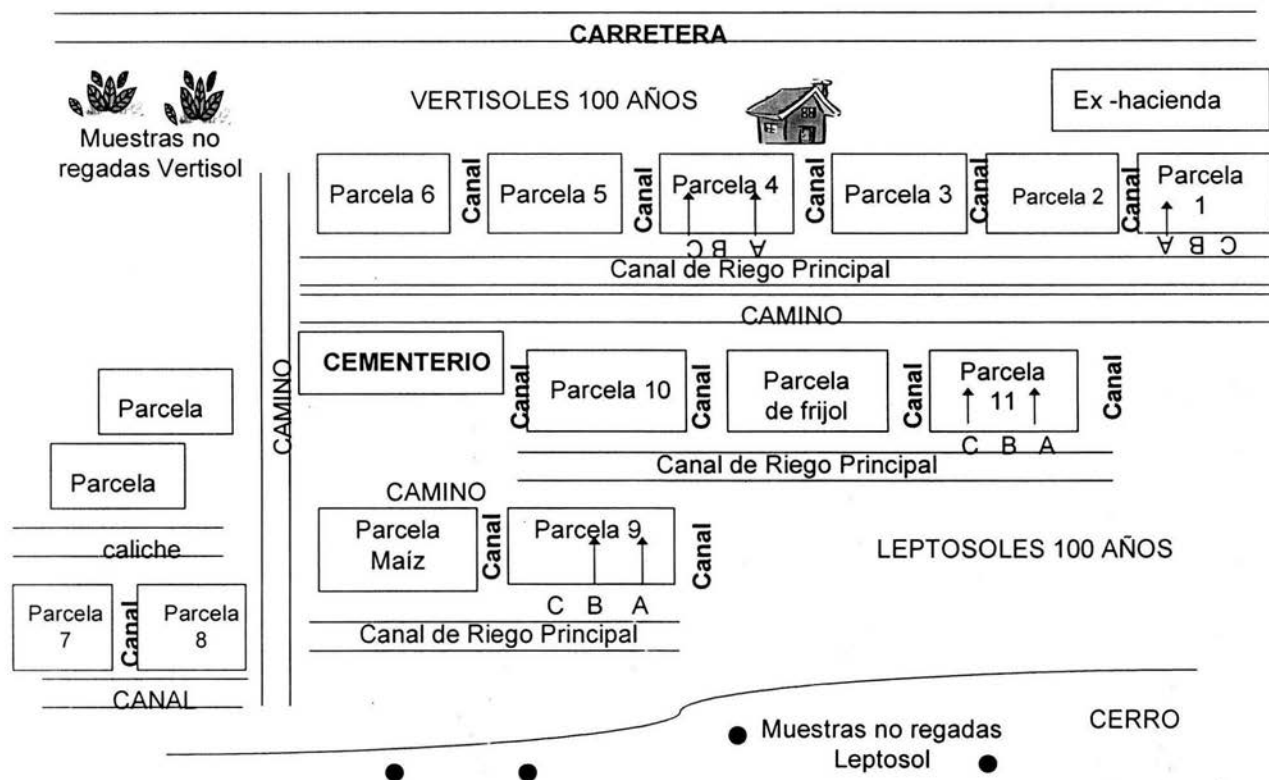


Figura 18. Esquema de localización de las parcelas muestreadas que fueron regadas durante más de cien años. (informante y dueño del terreno de Vertisoles no regados ni cultivados, Sr. Andrés Ávila).



7.3. Resultados de algunos análisis de los suelos.

Los cuadros 23-27 muestran los resultados puntuales de los análisis realizados por parcela. El DPR significa la diferencia porcentual relativa, es decir, la diferencia en % de las repeticiones entre el promedio.

Cuadro 23. Resultados de conductividad eléctrica promedio en muestras compuestas de las parcelas con distinto tiempo bajo riego con agua residual.

Tipo de suelo y tiempo bajo riego	Muestra	CONDUCTIVIDAD $\mu\text{S/cm}$		Des. Estándar
		Promedio	DPR (%)	
Vertisol 100	Parcela 1	285.0	2.105	4.243
	Parcela 3	191.8	1.304	1.768
	Parcela 4	199.8	0.150	0.212
	Parcela 5	168.7	0.771	0.919
	Parcela 6	182.3	1.372	1.768
Leptosol 100	Parcela 7	220.5	0.454	0.707
	Parcela 8	254.5	1.179	2.121
	Parcela 9	256.0	1.563	2.828
	Parcela 10	349.5	0.858	2.121
Vertisol 10	Parcela 11	182.0	2.198	2.828
	Parcela 12	89.3	3.359	2.121
	Parcela 13	93.2	0.429	0.283
Leptosol 10	Parcela 14	76.3	0.262	0.141
	Parcela 15	268.0	0.746	1.414
	Parcela 16	231.5	2.160	3.536
	Parcela 17	296.5	0.337	0.707
Vertisol 0	MEC-18-1	119.4	0.084	0.071
	MEC-18-2	117.5	1.362	1.131
	MEC-18-3	135.0	1.112	1.061
Leptosol 0	MEC-19-1	243.0	1.646	2.828
	MEC-19-2	241.0	1.660	2.828
	MEC-19-3	102.7	0.682	0.495
	MEC-19-4	191.6	0.365	0.495



Cuadro 24. Resultados de pH promedio en muestras compuestas de las parcelas analizadas con un tiempo de riego de 100 y 10 años así como muestras que no han sido regadas.

Tipo de suelo y tiempo bajo riego	Muestra	pH		Des. Estándar
		Promedio	DPR (%)	
Vertisol 100	Parcela 1	7.3	0.411	0.021
	Parcela 3	7.0	9.332	0.460
	Parcela 4	6.6	0.456	0.021
	Parcela 5	6.6	0.457	0.021
	Parcela 6	6.8	0.295	0.014
Leptosol 100	Parcela 7	8.0	0.375	0.021
	Parcela 8	8.3	0.362	0.021
	Parcela 9	7.4	0.541	0.028
	Parcela 10	8.1	0.371	0.021
	Parcela 11	6.8	0.587	0.028
Vertisol 10	Parcela 12	8.0	0.250	0.014
	Parcela 13	7.8	0.384	0.021
	Parcela 14	7.9	0.254	0.014
Leptosol 10	Parcela 15	9.0	0.223	0.014
	Parcela 16	8.9	0.112	0.007
	Parcela 17	8.9	0.225	0.014
Vertisol 0	MEC-18-1	8.7	0.460	0.028
	MEC-18-2	8.7	0.115	0.007
	MEC-18-3	8.4	0.355	0.021
Leptosol 0	MEC-19-1	7.7	0.389	0.021
	MEC-19-2	7.8	0.129	0.007
	MEC-19-3	6.7	0.600	0.028
	MEC-19-4	8.2	0.367	0.021



Cuadro 25. Resultados de pH en CaCl_2 en muestras compuestas de las parcelas analizadas con un tiempo de riego de 100 y 10 años así como muestras que no han sido regadas.

Tipo de suelo y tiempo bajo riego	Muestra	pH
Vertisol 100	Parcela 1	6.29
	Parcela 3	5.58
	Parcela 4	5.48
	Parcela 5	5.56
	Parcela 6	5.71
Leptosol 100	Parcela 7	6.63
	Parcela 8	5.88
	Parcela 9	6.60
	Parcela 10	6.91
	Parcela 11	5.88
Vertisol 10	Parcela 12	6.80
	Parcela 13	6.74
	Parcela 14	6.72
Leptosol 10	Parcela 15	7.37
	Parcela 16	7.43
	Parcela 17	7.49
Vertisol 0	MEC-18-1	7.46
	MEC-18-2	7.49
	MEC-18-3	7.23
Leptosol 0	MEC-19-1	6.74
	MEC-19-2	6.74
	MEC-19-3	6.15
	MEC-19-4	7.03



Cuadro 26. Resultados de materia orgánica promedio en muestras compuestas de las parcelas analizadas que han sido regadas con agua residual durante 100 y 10 años; así como muestras que no han sido regadas.

Tipo de suelo y tiempo bajo riego	Muestra	MATERIA ORGÁNICA (%)		Des. Estándar
		Promedio	DPR (%)	
Vertisol 100	Parcela 1	4.44	0.676	0.021
	Parcela 3	6.73	0.000	0.000
	Parcela 4	6.58	0.456	0.021
	Parcela 5	6.93	0.289	0.014
	Parcela 6	7.09	0.000	0.000
Leptosol 100	Parcela 7	3.28	0.000	0.000
	Parcela 8	2.49	1.207	0.021
	Parcela 9	4.16	0.000	0.000
	Parcela 10	4.35	0.000	0.000
	Parcela 11	4.47	0.000	0.000
Vertisol 10	Parcela 12	2.35	0.426	0.007
	Parcela 13	2.34	0.000	0.000
	Parcela 14	2.25	0.000	0.000
Leptosol 10	Parcela 15	3.36	0.595	0.014
	Parcela 16	3.64	0.000	0.000
	Parcela 17	3.09	0.647	0.014
Vertisol 0	MEC-18-1	2.51	0.000	0.000
	MEC-18-2	2.75	0.364	0.007
	MEC-18-3	4.50	0.444	0.014
Leptosol 0	MEC-19-1	12.09	0.165	0.014
	MEC-19-2	25.24	6.022	1.075
	MEC-19-3	7.31	0.411	0.021
	MEC-19-4	10.65	0.188	0.014
	Muestra Patrón	1.74	6.897	0.085



Cuadro 27. Valores de pH del filtrado de la extracción de As soluble en NH_4NO_3

Tipo de suelo y tiempo bajo riego	Muestra	pH		Des. Estándar
		Promedio	DPR	
Vertisol 100	Parcela 4	5.2	0.388	0.014
	Parcela 5	5.2	2.299	0.085
	Parcela 6	5.4	0.922	0.035
Leptosol 100	Parcela 7	7.3	0.137	0.007
	Parcela 10	7.3	0.681	0.035
	Parcela 11	5.9	0.512	0.021
Vertisol 10	Parcela 12	6.1	1.469	0.064
	Parcela 13	6.1	0.816	0.035
	Parcela 14	6.2	0.325	0.014
Leptosol 10	Parcela 15	7.5	0.402	0.021
	Parcela 16	7.5	0.268	0.014
	Parcela 17	7.5	0.134	0.007



*Hay que estudiar mucho
para saber poco*

Barón de Montesquieu

8. LITERATURA CITADA

- Adriano, D. C. 1986. *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer. New York, USA. 533 págs.
- Aggett, J., O'Brien, G. 1985. Detailed model for mobility of arsenic in lacustrine sediments based measurements in Lake Ohakuri. *Environmental Science & Technology* 19:231-237.
- Alloway, B. J. 1995. *Heavy metals in soils*. 2^{da}. ed. Blackie Academic & Professional. London, Great Britain. 367 págs.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 1994. Standard Test Methods for Conductivity. Método ASTM D 1125-91. Vol. 11.01.
- Andreae, M. O. 1978. Distribution and speciation of arsenic in natural waters and some marine algae. *Deep-Sea Research* 25: 391-402.
- Armienta, M., Rodríguez, R., Castillo, R., Villaseñor, G. 1993. Estudio de reconocimiento de la contaminación por arsénico en la zona de Zimapán, Hidalgo. Reporte técnico. Instituto de Geofísica, UNAM. Municipio de Zimapán, México. 100 págs.
- Armienta, M. A., Rodríguez, R., Cruz, O. 1997. Arsenic Content in Hair of People Exposed to Natural Arsenic Polluted Groundwater at Zimapán, Mexico. *Bull. Environmental Contamination Toxicology* 59: 583-589.
- Avilés, H. G. 2000. Identificación de especies vegetales con capacidad para remover metales pesados en suelos contaminados. Tesis de Licenciatura. México, UACH. 85 págs.
- Azcue, J. M., Nriagu, J. O. 1994. Arsenic: Historical Perspectives pp 1-15. In: Nriagu, J. O. (ed.) *Arsenic in the Environment Part I: Cycling and Characterization*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Babor, J., Ibarz, J. 1964. *Química General Moderna*. 7^a ed. Marín. Madrid, España. 686 págs.
- Benin, A. L., Sargent, J. D., Dalton, M., Roda, S. 1999. High Concentrations of heavy metals in neighborhoods near ore smelters in northern Mexico. *Environmental and Health Perspectives* 107:279-284.



- Berrow, M. L., Burridge, J. C. 1991. Uptake, Distribution and Effects of Metal Compounds on Plants, in Metals and their Compounds. pp. 399-410. In: Merian, E. (ed.) *The Environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. Weinheim, Germany.
- Bhumbla, D. K., Keefer, R. F. 1994. Arsenic mobilization and bioavailability in soils. pp. 51-82. In: Nriagu, J.O. (ed.) *Arsenic in the Environment Part I: Cycling and Characterization*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Bohn, H. L. 1993. *Química del suelo*. Limusa Noriega. D.F., México. 370 págs.
- Bowell, R. J. 1994. Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Chemistry* 9: 274-286.
- Bowell, R.J., Morley, N.H., Din, V. K. 1994. Arsenic speciation in soil porewaters from the Ashanti Mine, Ghana. *Applied Geochemistry* 9:15-22.
- Bruce, K.R. 1995. *Inorganic chemistry of main group elements*. Vch. New York, USA. 326 págs.
- Carrillo, G. R., Cajuste, J. L. 1992. Heavy Metals in Soils and alfalfa (*Medicago Sativa L.*) Irrigated with Three Sources of Wastewater. *Journal Environ. Sci. Health*. A27(7):1771-1783.
- Cébrían, M., Albores, A., Aguilar, M., Blakely, E. 1983. Chronic arsenic poisoning in the north of Mexico. *Human Toxicology* 2:121-133.
- Chapin, C. E., Dunbar, N. W. 1995. A regional Perspective on Arsenic in waters of the middle Rio Grande Basin, New Mexico. New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources, Socorro, NM 87801. USA. 40 págs.
- Chatterjee A., Das, D., Mandal, B., Chowdhury, T., Samanta, G., Chakraborty, D. 1995. Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. Part 1. Arsenic species in drinking water and urine of the affected people. *Analyst* 120: 643-656.
- Colli, M. J. 1987. Informe final del proyecto: *Reuso del Agua para Riego*. 1ra ed. SARH, Subsecretaría de Infraestructura Hidráulica. D. F., México. 50 págs.
- Comisión del Fomento Minero (CFM) 1968. Arsénico, Bismuto, Cadmio y Selenio. Depto. de Fomento Minero. México. 20págs.
- Contreras, V. R. 1998. Clasificación e impacto por el riego con aguas residuales de algunos suelos del DDR 063 Estado de Hidalgo. Tesis Licenciatura. México, Fac. Ciencias, UNAM. 104 págs.



- Comisión Nacional del Agua (CNA), British Geological Survey (BGS). 1998. Impact of Wastewater Reuse on Groundwater in the Mezquital Valley, Hidalgo State, Mexico. BGS Technical Report WC/98/42. Department for international development. 120 págs.
- Craw, D., Chappel, D., Nelson, M., Walrond, M. 1999. Consolidation and incipient oxidation of alkaline arsenopyrite-bearing mine tailings, Macraes Mine, New Zealand. *Applied Geochemistry* **14**: 485-498.
- Craig, P. J. 1986. Organometallic compounds in the environment. pp. 199-228 *In*: Craig P. J. (ed.). *Principles and Reactions*. John Wiley & Sons. Great Britain
- Cullen, W. R., Reimer, K. J. 1989. Arsenic speciation in the environment. *Chem. Rev.* **89**: 713-764.
- Davis, A., Rosalen, D. 1996. Mineralogic constraints on the bioavailability of arsenic in smelter impacted soils. *Environ. Sci. Technol.* **30** (2): 392.
- Department of the Environment (DoE) (1989a). Code of Practice for agricultural Use of Sewage Sludge, HMSO, London, Great Britain. 10 págs
- Diario Oficial de la Nación. 1993. NOM-CCA-033/1993. Government Printing Office, México, D. F., México. 124 págs.
- Dirección General de Normas y Tecnología Industrial (DGNTI) 2000. Reglamento Técnico **DGNTI-COPANIT 47-2000**. República de Panamá, Ministerio de Comercio e Industrias.
- Downs, T., Cifuentes, E., Ruth, E., Suffet, I. 2000. Effectiveness of Natural Treatment in a Waster Irrigation District of Mexico City Region: A Synoptic Field Survey. *Water Environment Research* **72** (1):1-21.
- Dragun, J. 1988. *The Soil Chemistry of Hazardous Materials*. John Wiley & Sons. New York, USA. 572 págs
- Edelstein, D. 1985. Arsenic A Chapter from Mineral Facts and Problems. Bureau of Mines United States Department of the Interior. USA. 22 págs.
- Emsley, J. 1991. *The elements*. 2^{da} ed. Claredon Press, Oxford, 251 págs.
- Environmental Protection Agency (EPA). 1985. Ambient water quality criteria for arsenic-1984. Washington D.C. 10 págs.
- Environmental protection Agency (EPA) 1993. Part 503-Standards for the use or Disposal of Sewage Sludge. *Federal Register* 58, 9387-9404.



- Environmental protection Agency (EPA) 1994. Test Methods for Evaluating Solid Wastes. Physical/ Chemical Methods (SW-846). **Method 3051** Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils. USEPA. Revision 0.
- Ferguson, J. F., Gavis, J. 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Wat. Res.* **6**: 1259-1274.
- Fergusson, J. E. 1990. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. Pergamon Press. Great Britain. 614 Págs.
- Fishbein, L. 1987. Perspectives of carcinogenic and Mutagenic Metals in Biological Samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **28**:21-69.
- Fernández, L. M. 2002. Especiación de Arsénico y su relación con la actividad enzimática (deshidrogenasas) en los suelos de las inmediaciones de una presa de jales en el estado de Zacatecas. Tesis Maestría. México, Fac. Ciencias, UNAM. 127 págs.
- Flores, D. L., Hernández, S. G., Mejía, B.M., Alcalá, M. R., Sánchez B. S. 1990. Algunos metales pesados en suelos regados con aguas residuales. In: Memoria del 1er Simposio Nacional de degradación del suelo. Instituto de Geología, UNAM, Ed. D. F., México. 40 págs.
- Flores, D. L., Hernández, S. G., Alcalá, M. R., Maples, V. M. 1992. Total contents of cadmium, copper, manganese and zinc in agricultural soils irrigated with wastewater from Hidalgo, Mexico. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.* **8**(1):37-46.
- Flores, D. L., Blas, G., Hernández, S. G., Alcalá, R. 1997. Distribution and Secuencial Extraction of some Heavy Metals from Soils Irrigated with Wastewater from Mexico City. *Water, Air and Soil Pollution.* **98**:105-117.
- Floss, R., Hellerer, H. O. 1991. Untersuchungen bei Verdacht auf Kontaminierten Baugrund. 15, Mültechnisches Saminar. Sanierung Kontaminierten Böden. *Berichte aus Wassergüte und Abfallwirtschaft. Technische Universität München* No. 108.
- Galvão, L. A., Corey, G. 1987. Arsénico. Serie Vigilancia 3. Centro Panamericano de Ecología Humana y Salud. Organización Panamericana de la Salud. Organización Mundial de la Salud. Metepec, México. 70 págs.
- García, E. 1988. Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen Offset Larios, Sociedad Anónima, México. 87 págs.
- González-Moreno. S. 1999. Tolerancia a los metales pesados en plantas. pp 99-116. In: Cervantes C., Moreno S. R. (eds.), *Contaminación Ambiental por Metales Pesados. Impacto en los seres vivos.* AGT, México.



- Geiszinger, A., Goessler, W., Kuehnelt, D., Francesconi, K., Kosmus, W. 1998. Determination of arsenic compounds in earthworms. *Environmental Sci. & Technol.* **32** (15):2238-2243.
- Gorby, M. S. 1994. Arsenic in human medicine. pp.1-16. In: Nriagu J. O. (ed.) *Arsenic in Environment. Part II. Human Health and Ecosystem Effects*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Gulens, J., Champ, D.R., Jackson, R. E. 1989. Chemical modelling in aqueous system. pp. 81-95. In: Jenne, E. A. (ed.) *The importance of chemical speciation in environmental processes*. ACS Symposium Series 93. American Chemical Society, Washington, D.C.
- Gutiérrez, R. M., 1982. Estudio del contenido de iones inorganicos y sus interacciones en suelos y plantas de los distritos de riego 03 y 88. Tesis Maestría. México, Fac. Química, UNAM. 250 págs.
- Gutiérrez, R. M., Turrent, M. M. 1995. Los residuos en la minería mexicana. *Residuos Peligrosos en México*. Taller para el Desarrollo Sustentable. Garfías y Ayala, F., Barajas W. L. (ed). SEMARNAP, INE. pp. 37-47.
- Gutiérrez, R. M., Siebe, G. C., Sommer, I. 1995. Effects of land application of waste water from Mexico City on soil fertility and heavy metal accumulation: a bibliographical review. *Environ. Rev.* **3**:318-330.
- Gutiérrez, M., Macías, P. 1999. Sistemas integrales de valorización de desechos. *Revista Panorama Ambiental* **4**(1): 21-27.
- Haswell, S. J., O'Neill, P., Brancroft, K. C. 1985. Arsenic speciation in soil minewaters from mineralized and unmineralized areas of south-west England. *Talanta.* **32**: 69-72.
- Hernández, S. 1990. Evaluación de suelos degradados en un área del Distrito de Riego 063, estado de Hidalgo. Informe de proyecto CONACYT. D. F., México.
- Hernández, L. 1988. Evaluación de las características de los suelos del Distrito de Riego 03, Tula, por el uso de agua residual en el riego agrícola. Tesis Licenciatura. México, Ciencias Biológicas, IPN. 87 págs.
- Hernández, Q. M. 1998. Caracterización fisicoquímica de los suelos de Tecozautla Hidalgo. Tesis Licenciatura. México, Fac. Ciencias, UNAM. 90 págs.
- Hess, R. E., Blanchar, R. W. 1976. Arsenic stability in contaminated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**: 847-852.



- Hinkle, S. R., Polette D. J. 1999. Arsenic in groundwater of the Willamette Basin, Oregon. U. S. Geological Survey (USGS). **WRIR 98-4205**.
 In: http://www.or.water.usgs.gov/pubs_dir/online_list.html versión revisada el 24 de septiembre de 2004
- Holm, T. R., Anderson, M. A., Iverson, D. G., Stanforth, R. W. 1979. Heterogeneous interactions of arsenic in aquatic systems. *ACS Symposium Series* **93**:711-736.
- Hughes, M. K., Lepp, N. W., Phipps, D. A. 1980. Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems. pp. 217-327. In: Macfayden A. (ed.) *Advances in Ecological Research*. Acad. Press, London, Great Britain.
- Jain, C. K., Ali, I. 2000. Arsenic: Occurrence, Toxicity and Speciation Techniques. *Wat. Resources*. **34** (17):4304-4312.
- Jaramillo, M. E. 1998. Determinación de la especiación química de Cd, Zn, Cr, Cu, Fe, Pb en suelos agrícolas irrigados con aguas residuales. Tesis Licenciatura. México, FES Zaragoza, UNAM. 84 págs.
- Jenkins, D., Russell, L. I. 1994. Heavy Metals contribution of household washing products to municipal wastewater. *Water Environ. Res.* **66**:805-813.
- Jiménez, C. B. 1995. Wastewater reuse to increase soil productivity. *Water Science and Technology* **32**(12):173-180.
- Jiménez, C. B., Landa, V. H. 1998. Physical-chemical and bacteriological characterization of wastewater from Mexico City. *Water Science and Technology* **37**(1):1-8.
- Jones, C. A., Langnere, H. W., Anderson, K., McDermott, T. R., Inskeep, W. P. 2000. Rates of microbially mediated arsenate reduction and solubilization. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**:600-608.
- Kabata-Pendias A., Pendias, H. 1992. *Trace elements in soils and plants*. Chemical Rubber Company, USA. 336 págs.
- Kabata-Pendias, A. 1995. Agricultural Problems Related to Excessive Trace Metal Contents of Soils. pp. 3-18. In: Salomons W., Förstener U. y Mader P. (eds.) *Environmental Series* Springer, Germany.
- Langer, T. 1996. Einflub langjähriger Abwasserbewässerung auf mikrobielle Aktivitäten und die organische Substanz VonBöden in zentral mexiko. Universität Hohenheim. 80 págs.
- Lara, H. J., Franco, M. S. 1990. Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. Hidalgo, México. 20 págs.



- Léonard, A. 1991. Arsenic. pp. 751 – 774. In: Merian, E. (ed.) *Metals and their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. Vch. Weinheim, Germany.
- Le, X., Ma, M. 1997. Speciation of arsenic compounds by using ion-pair chromatography with atomic spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*. **764**55-64.
- Lichterfelder reportado en Schlichting, E., Blume H. P. 1966. *Bodenkundliches Praktikum*, Verlag Paul Parey, Hamburg und Berlin. 6págs
- Lindsay, W. L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley, New York. USA. 285 págs.
- Lombi, E., Sletten, S. R., Wenzel, W. W. 2000. Sequentially extracted arsenic from different size fractions of contaminated soils. *Water, Air and Soil Pollution*. **124**319-332.
- Lucho, C., Poggi, V. H., Cebrián, M., Prieto, G. F., Álvarez, S. M., Beltrán, H. R., Sastre, C. I. 2003. Impact Of Irrigation With Raw Wastewater On The Accumulation And Fractionation Of Boron And Heavy Metals In Farming Soils Of Central Mexico. In: 4th. International Symposium on Wastewater Reclamation and Reuse. Mexico City.
- Mascareño, C. F. 1974. Estudio preliminar sobre contaminación de suelos y la producción agrícola en el Distrito de Riego 03, por el uso de aguas negras de la Ciudad de México. Tesis Maestría. México, CP, UACH.
- Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., Patrick, W. H. 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil *Environmental Science & Technology* **25**(8):1414-1419.
- McLean, J. E., Bledsoe, B. E. 1992. Ground Water Issue: Behaviour of Metals in soils. Superfound Technology Support Center for Ground Water (US EPA/540/S-92/018), Washington, DC.
- Méndez, G. T. 1982. Estudio sobre contaminación de suelos agrícolas del Valle del Mezquital Hidalgo, por ABS; Boro y metales pesados por el uso de aguas negras de la Cd. de México. Tesis Licenciatura. México, Fac. Ciencias, UNAM. 134 págs.
- Méndez, M., Armienta, M. A. 2003. Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, Mexico. *Geofísica Internacional* **42**(1):131-140.
- Método ISO 10390 Soil quality. Determination of pH.
- Moffett, J. 1988. The determination of arsenic in non-silicate geological ore samples using a vapor generation accessory. *Varian*. AA-78. Australia. 4 págs.
- Mok, W. M., Wai, C. M. 1994. Mobilization of Arsenic in Contaminated Rivers Waters pp. 99-117. In: Nriagu, J.O. (ed.) *Arsenic in the Environment Part I: Cycling and Characterization*. John Wiley & Sons. New York, USA



- Monroy, M., Díaz, B. F., Razo, I., Carrizales, L. 2002. Evaluación de la contaminación por arsénico y metales pesados (Pb, Cu, Zn) y análisis de riesgo en salud en Villa de la Paz-Matehuala, S.L.P. Nota informativa del Instituto de Metalurgia, U.A.S.L.P. Junio. 7 págs.
- Moreno, S. R., Devars, S. 1999. Abundancia de los metales pesados en la biosfera. pp 1-10 *In: Cervantes C., Moreno S. R. (eds.) Contaminación Ambiental por Metales Pesados. Impacto en los seres vivos.* AGT. México.
- Moreno, S. R., Díaz, B. F., Devars, S. 1999. Mecanismos de toxicidad y de tolerancia a los metales pesados. pp. 11-40. *In: Cervantes, C., Moreno, S. R. (eds.) Contaminación Ambiental por Metales Pesados. Impacto en los seres vivos.* AGT. México.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano, límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 18 de enero de 1996. 7 págs.
- Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de agua y bienes nacionales. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997. 15 págs.
- Norma Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996. Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 9 de enero de 1997. 15 págs.
- Nriagu, J. O., Pacyna, J. M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of Air, Water and Soils by trace metals. *Nature*. **333**134-139.
- Nriagu, J. O. 1994. *Arsenic in the Environment. Part II Human Health and Ecosystem Effects.* John Wiley & Sons., New York, USA. 430 págs.
- O'Neill, P. 1995. Arsenic. pp 106-121 *In: Alloway, B. J. (ed.) Heavy metals in soils.* 2^{da} ed. Blackie Academic and Professional, London, Great Britain.
- Onken, B. M., Hossner, R. 1996. Determination of Arsenic Species in Soil Solution under Flooded Conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **60**:1385-1392.
- Ortega-Larrocea M. P. 2001. Estudio de las aguas residuales en la micorización arbuscular. Tesis Doctoral. México, Fac. Ciencias, UNAM. 156 págs.
- Pérez, V. A. 1993. Evaluación de los niveles de contaminación por metales pesados (Pb, Cu, Cr, Cd, Zn, Fe) en aguas residuales y suelos de cultivo en el Distrito de riego 063 en el Valle del Mezquital, Hgo. Tesis Licenciatura. México, Fac. de Estudios Superiores Zaragoza, UNAM. 73 págs.



- Pichtel, J., Anderson, M. 1997. Trace metal bioavailability in municipal solid waste and sewage sludge composts. *Bioresource Technology* **60**:223-229.
- Ramírez, P. T. 2003. Extracción secuencial de arsénico en jales y suelos de una zona semiárida. Tesis Licenciatura. México, Fac. Química, UNAM. 125 págs.
- Riedel, F. N., Eikmann, T. 1986. Natural occurrence of arsenic and its compounds in soils and rocks. *Wiss. Umwelt* **3**:108-117.
- Rodie, A., Gerits, J. J., Azcue, J. M. 1995. Biochemical Pathways of arsenic in lakes *Environmental Review* **3**:304-317.
- Roussell, C., Néel, C., Bril, H. 2000. Minerals controlling arsenic and lead solubility in an abandoned gold mine tailings. *The Science of the Total Environment* **263** (1-3): 209-219.
- Rutgers Cooperative Extension (RCE). 2000. Land Application of Sewage Sludge (Biosolids), #4: Guidelines for Land Application in Agriculture. Fact sheet **FS954**. <http://www.rce.rutgers.edu>
- Salgado, G. S., Palma, L. S. 1999. Manual de procedimientos para el muestreo de suelos, plantas y aguas. UACH. 10 págs.
- Sadiq, M., Zaidi, T. H., Mian, A. A. 1983. Environmental behavior of arsenic in soils: Theoretical. *Water, Air and Soil Pollution* **20**:369-377.
- Sadiq, M. 1997. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, and Soil Pollution* **93**:117-136.
- Schmitt, H. W., Sticher, H. 1991. Heavy Metal Compounds in the Soil. pp. 311-331. In: Merian, E. (ed.) *Metals and their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis and Biological Relevance*. Vch. Weinheim, Germany.
- Shawn, C., Randal, M., Jason, P. 1996. Environmental Impacts of septic Systems Ground water Pollution. Soil and Groundwater Pollution, Civil Engineering Dept. Virginia Tech. 45 págs
- Serife, T., Senol, K., Latif, E. 2000. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* **413**: 33-40.
- Siebe, G. C. 1994a. Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el Distrito de Riego 03, Tula, Hidalgo, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* **10** (1):15-21.



- Siebe, G. C. 1994b. Akkumulation, Mobilität und Verfügbarkeit von Schwermetallen in langjährig mit Abwasser bewässerten Böden Zentralmexikos. Hohenheimer Bodenkundliche Hefte 17, Stuttgart, Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim. 213 págs.
- Siebe, G. C. 1995. Heavy metal availability to Plants in Soils Irrigated with Wastewater from Mexico City. *Wat. Sci. Tech.* **32**(12):29-34.
- Siebe, G. C., Cifuentes, E. 1995. Environmental impact of wastewater irrigation in central Mexico An overview. *International J. of Environ. Health Research.* **5**:161-173.
- Siebe, G. C., Fischer, W. R. 1996. Effect of long-term irrigation with untreated sewage effluents on soil properties and heavy metals adsorption of Leptosols and Vertisols in Central Mexico. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* **159**:357-364.
- Smith, S. R. 1996. *Agricultural Recycling of Sewage Sludge and the Environment*. CAB International. United Kingdom. 382 págs.
- Spaargaren, O. C. 1994. *World Reference base for Soil Resources*. Draft. International Society of Soil Science, International Soil Reference and Information Centre and Food and Agriculture Organization of the United Nations. 120 págs.
- Sposito, G. 1989. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press. New York, USA. 277 págs.
- Stolz, J. F., Oremland, R. S. 1999. Bacterial respiration of arsenic and selenium. *FEMS Microbiology Review* **23**: 615-627.
- Stryer, L. 1995. *Bioquímica*. Tomos I y II. 4ª. ed. Reverté S.A. Barcelona, España. 800 págs
- Szákóvá, J., Pavel, T., Balik, J., Pavlíková, D. 1999. The Sequential Analytical Procedure as a tool for evaluation of As, Cd and Zn mobility in soil. *J. Anal. Chem.* **363**:594-595.
- Tamaki, S., Frankenberger, W. T. 1992. Environmental biogeochemistry of arsenic. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* **124**: 79-110.
- Tanaka, T. 1988. Distribution of arsenic in the natural environment with emphasis on rocks and soil. *Appl. Organomet. Chem.* **2**(4): 283-295.
- US Dep. Health & Human Services, 1998. Toxicological Profile for Arsenic (Update). Draft for Public Comment. Comment period Ends: February 22, 1999. Contract No. 205-93-0606. Atlanta, Georgia. USA.
- Van Herreweghe, S., Swennen, R., Vandecasteele, C., Cappuyns, V. 2003. Solid Phase Speciation of Arsenic by Sequential Extraction in Standard Reference Materials and Industrially Contaminated Soil Samples. *Environ. Pollution.* **122**: 323-342.



- Varian. 1996. Vapor Generation Accessory VGA-77. Operation Manual. Publication 85-101047-00. Varian Australia Pty Ltd. Australia. 53 págs.
- Welch, A., Lino, M., Hughes J. 1988. Arsenic in groundwater of the Western United States. *Ground Water* **26**(3):333-347
- Woolson, E. A., Axley, J. H., Kearney, P. C. 1971. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils: I Contaminated field soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **35**: 938 -943.
- Woolson, E. A. 1983. Topics in Environmental Health: Biological and Environmental Effects of Arsenic.pp. 51-65 *In*: Fowler, B. E. (ed.). *Radioactive fallout, soils, plants, foods, man*. Elsevier. Amsterdam, Holland.
- Xian, X. 1989. Effect of chemical forms of cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant and Soil.* **113**:257-264.
- Yan-Chu, H. 1994. Arsenic Distribution in Soils. pp 17-49. *In*: Nriagu, J. O. (ed.) *Arsenic in the Environment Part I: Cycling and Characterization*. John Wiley & Sons. New York, USA.
- Zhang, R., Rahman, S., Vance, F., Munn, L. 1996. Geostatistical Analyses of Trace Elements in Soils and Plants. *Soil Science* **159**:383-390
- http://www.sagan-gea.org/hojared_AGUA/paginas/20agua.html versión revisada el 24 de septiembre de 2004
- <http://www.mem.gob.pe/wmem/publica/aa> versión revisada el 10 febrero de 2004