



Universidad Nacional Autónoma de México

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA INSTITUTO DE GEOLOGÍA

*Transferencia suelo-planta de metales pesados en parcelas regadas
con agua residual en el Valle del Mezquital*

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE :
MAESTRO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

MARIO CAYETANO SALAZAR

TUTOR: Dra. Christina Siebe Grabach, Instituto de Geología

COMITÉ TUTOR:

Dra. Silke Cram Heydrich, Instituto de Geografía

Dra. María Aurora Armienta Armienta, Instituto de Geofísica

Dra. Claudia Ponce de León Hill, Facultad de Ciencias

Dra. Anne Margrethe Hansen Hansen,

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, Hidrología.

México D.F., Noviembre de 2012.



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.

Agradecimientos

Gracias a todas las personas que hicieron posible la realización de este trabajo de tesis en especial a la Dra. Christina Siebe por haberme dado la oportunidad de formar parte de su grupo de trabajo, por su apoyo en los momentos más difíciles, paciencia y enseñanza durante la dirección de esta tesis.

A los doctores Silke Cram, María Aurora Armienta, Claudia Ponce y Anne Hansen por sus observaciones que ayudaron a mejorar este trabajo.

A la maestra Kumico Shimada por su gran apoyo, paciencia en la cuantificación de los metales pesados; a Lucero Cabrera y al Señor Roberto por ayudarme durante la digestión de la muestras.

Gracias a todos los que me ayudaron durante el muestreo: Arturo Atilano, Arturo Sánchez, Kathia Lueneberg, Lucero Hernández, Ingrid Nayeli Escobar, Fabiola Rodríguez, María Chapela.

A la Dra. Lucy Mora que me ayudo a conseguir el todo el material necesario para poder llevar a cabo esta investigación.

A mis papás Ciro Cayetano y Nicolasa Salazar y a mis hermanas Lorena y Graciela Cayetano por haberme apoyado incondicional en todo momento, por sus consejos y el amor que me brindaron.

A Cinthia Díaz que siempre estuvo conmigo apoyándome sobre todo en los momentos más difíciles.

A CONACYT por el financiamiento de este trabajo mediante el proyecto de Ciencia Básica No. CB 83767 y por la beca que me otorgó durante por medio del Posgrado en Ciencias de la Tierra.

Al COMECYT por haberme apoyado con la beca de tesis de posgrado.

Resumen

El riego con agua residual es una práctica que se lleva a cabo en varias partes del mundo. En México la zona más importante regada con esta agua es el Valle del Mezquital, en donde es usada desde principios del siglo pasado. Dado que esta agua contiene nutrimentos, aumentó la productividad agrícola de la zona, sin embargo el agua también aporta contaminantes como metales pesados que se acumulan en el suelo y pasan a los seres vivos mediante la cadena alimenticia. Por ello, el objetivo de este trabajo fue evaluar los cambios en el tiempo de los metales Pb, Cd, Cu y Zn en tejido de alfalfa y en grano de maíz, así como de las concentraciones biodisponibles en el suelo, y con ello establecer el riesgo que conlleva el riego con agua residual para la salud animal y humana. Para ello se determinaron las concentraciones de los metales pesados Pb, Cd, Cu y Zn en muestras de grano de maíz y tejido de alfalfa en suelos regados con agua residual por diferentes lapsos de tiempo. Los resultados se compararon con los determinados hace 20 años en las mismas parcelas para evaluar los cambios en la absorción de estos elementos por los cultivos en el tiempo. También se cuantificó la concentración de metales biodisponibles mediante la extracción con NH_4NO_3 1 M en suelos y se calcularon los factores de transferencia suelo-planta. Las plántulas de alfalfa se lavaron con ácido nítrico 0.1 M para eliminar las partículas de polvo y se secaron a 60°C. La extracción de metales pesados se realizó por digestión con HNO_3 en horno de microondas y la cuantificación fue por espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito. Se determinó el rendimiento en masa seca de los cultivos dominantes (alfalfa y maíz), y se calculó la cantidad de metales pesados que éstos extraen del suelo. Se hizo un balance de masa tomando como principal entrada el metal incorporado con el agua de riego y como salida el metal absorbido por el cultivo. También se evaluó el estado nutricional de la alfalfa con base en un análisis de macro y micronutrientes en los tejidos vegetales. Se correlacionaron las concentraciones de Cd, Pb, Cu y Zn en los tejidos vegetales con diversas propiedades del suelo (materia orgánica, óxidos de Fe y Mn, contenido de arcillas, pH) para conocer cuáles de ellas influyen en la absorción por los cultivos.

Los resultados indican que las concentraciones de los metales pesados Zn, Cd y Pb se incrementan con el tiempo bajo riego en tejidos de alfalfa y las de Zn y Cd en grano de maíz, mientras que los contenidos de Cu se mantienen constantes tanto en alfalfa como en grano de maíz. Sin embargo, las concentraciones no rebasan aún los límites máximos permisibles para consumo. También la concentración de Zn, Cd y Cu extraído del suelo con NH_4NO_3 1 M se incrementa en función del tiempo bajo riego. Las concentraciones de Ca, K, Mn y N en alfalfa están dentro de umbrales considerados como suficientes, pero se detectaron concentraciones subóptimas de Mg y P en algunas parcelas. Al comparar la concentración medida en 1990 y 2011 en muestras de alfalfa se observó una disminución del contenido de P, Fe y N, mientras que los contenidos de Ca, Mg, Na y K, se mantuvieron constantes. Se observa un incremento en la concentración de Cd en alfalfa y una disminución de los contenidos de Pb y Zn, en grano de maíz disminuyó la concentración de Cd y Zn, mientras que el cobre tanto en maíz como en alfalfa se mantuvo constante. Los contenidos de metales pesados en los cultivos están correlacionados positivamente con la concentración total y extractable con nitrato de amonio del suelo y de forma negativa con el porcentaje de arcilla, el pH, los contenidos de óxidos de Fe y Mn y en algunos casos el carbono orgánico y el nitrógeno total de los suelos. El balance de masa indica que entra más metal con el agua de riego del que es absorbido por los cultivos. Es recomendable seguir vigilando el comportamiento de la absorción de metales pesados por los cultivos en estos suelos, en particular al Cd. Para evitar que se rebasen en el futuro los límites máximos permisibles, debe procurarse disminuir los aportes a través del riego. Un tratamiento primario que promueva la sedimentación de forma similar a lo que ocurre durante el almacenamiento del agua en la presa Endhó logra disminuir las entradas de los metales Zn, Cu y Cd a cantidades equiparables a las que se retiran a través de las cosechas de los cultivos. También se recomienda reforzar la capacidad de retención de los metales en el suelo manteniendo o incrementando los contenidos de materia orgánica.

Abstract

Irrigation of agricultural land with wastewater is a common practice all over the world. In Mexico the most prominent area under wastewater irrigation is the Mezquital valley, where this kind of water is used since over a century. Since the water contains nutrients, yields have increased significantly. However, it also contains contaminants as heavy metals, which have been accumulating in the soil surface and are transferred to the food chain through crop uptake. Therefore, the objective of this study was to evaluate changes in the last 20 years in the plant uptake of Pb, Cd, Cu y Zn in alfalfa and maize grain, and to analyze the bioavailable contents of these elements in the soil. This was done to assess the risk of this practice for human and animal health.

Concentrations of these elements were determined in maize grain and alfalfa tissue harvested from fields that have been irrigated with untreated wastewater for different lengths of time. Results are compared with those of a study completed 20 years ago at the same fields. Also the extractable element concentrations from soil with either 1 M NH_4NO_3 were determined and the transfer factors from the soil to the plant were calculated. Crop yields of alfalfa and maize were measured or estimated and the amount of heavy metals extracted by each crop harvest were calculated. A mass balance was estimated considering as main heavy metal input the wastewater irrigation and as main output the crop harvests. The concentrations of Cd, Pb, Cu y Zn measured in the plant tissues were correlated with distinct soil properties as organic matter content, clay content, iron and manganese oxide contents and pH to asses which of these enhance or limit most efficiently their uptake by the plant.

Results showed that concentrations of Zn, Cd, and Pb increase linearly with length of irrigation in alfalfa and those of Zn and Cd in maize grain. However, the concentrations are still below maximum permissible limits established for consumption of both crops. Also the extractable concentrations of Zn, Cd and Cu with 1 M NH_4NO_3 from the soil increase with length of irrigation. Nutrient contents of Ca, K, Mn and N in alfalfa are within sufficient ranges, but the contents of Mg and P were in suboptimal levels at some fields. The comparison between the

contents determined in 1990 and in 2011 showed that P, Fe and N decreased while Ca, Mg, Na and K kept constant. Cd contents increased in alfalfa, but Pb and Zn contents decrease, Cd y Zn contents in corn grain decrease, while Cu contents in alfalfa and corn grain remained the same. Heavy metal concentrations in the plant tissues are correlated positively with total and extractable concentrations in the soil, and negatively with clay contents, pH and the contents of iron and manganese oxides, and in some cases with soil organic matter and total nitrogen contents. The mass balance indicates that much larger amounts of these elements enter the soil through irrigation than are extracted by crop yields. It is strongly recommended to further monitor the crop uptake, particularly that of Cd. To avoid in the future that permissible limits for crop consumption are exceeded, the metal concentrations in the wastewater should be reduced. A primary treatment that allows suspended particles to sediment, as by storage in the Endhó dam, reduces heavy metal inputs to soil to quantities comparable to those extracted by crop harvests. It is also recommended to enhance the soils buffer and filter capacities maintaining and even increasing soil organic matter contents.

Índice

1. Introducción.....	10
2. Objetivos.....	12
3. Hipótesis.....	13
4. Marco teórico.....	13
4.1 Comportamiento de los metales en el suelo.....	13
4.2 Absorción de elementos traza por las plantas.....	16
4.3 Factores que afectan la absorción:.....	18
5. Materiales y métodos.....	21
5.1 Descripción del área de estudio.....	21
5.2 Elección de los sitios de muestreo.....	24
5.3 Colecta de las muestras de suelo y de maíz y alfalfa:.....	25
5.4 Lavado de las muestras de alfalfa.....	26
5.5 Secado de las muestras.....	26
5.6 Molienda de las muestras.....	27
5.7 Digestión.....	27
5.8 Metales extractables.....	27
5.9 Cuantificación de nutrimentos y metales.....	28
5.10 Cálculo de factores de transferencia suelo-planta.....	29
5.11 Análisis estadístico.....	29
6. Resultados.....	32
6.1 Contenidos de nutrimentos y de sodio en alfalfa.....	32
6.2 Contenido de Cd, Pb, Cu y Zn en muestras de alfalfa y maíz.....	33
6.3 Metales extractables del suelo con nitrato de amonio.....	37
6.4 Variación de la concentración de nutrimentos y sodio en muestras de alfalfa entre los muestreos realizados en 1990 y 2011.....	39
6.5 Variación de las concentraciones de Cd, Pb, Cu y Zn en muestras de alfalfa y maíz entre 1990 y 2011.....	41
6.6 Variación de la concentración de Zn extractable con NH_4NO_3 entre 1990 y 2011 ...	42
6.7 Factores de transferencia suelo-planta para los metales pesados estudiados.....	42
6.8 Rendimiento del maíz.....	47
6.9 Balance entradas-salidas.....	48
6.10 Factores determinantes de la absorción de los metales por los cultivos.....	54
7. Discusión de resultados.....	57

7.1 Efecto del riego en la absorción de Pb, Cd, Cu y Zn por los cultivos y comparación con límites de referencia.....	57
7.2 Influencia del tipo de suelo y factores determinantes de la biodisponibilidad de los metales.....	64
7.3 Predicción del comportamiento a futuro y posibles medidas de mitigación.	70
8. Conclusiones.....	75
9. Recomendaciones	77
10. Bibliografía.....	79
11. Anexos.....	86

Índice de Figuras

Figura 1. Interacciones de elementos traza entre plantas y el adyacente a las raíces (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).....	20
Figura 2. Localización del área de estudio (Modificado de Chapela, 2011). La referencia de las claves de los sitios de muestreo se muestra en la Tabla 2	22
Figura 3. Esquema que muestra la distribución de los tipos de suelo dominantes en la zona de estudio.....	23
Figura 4. Diagrama de la toma de muestras. Punto de muestreo. MC=muestra compuesta25	
Figura 5. Colecta de la muestra de alfalfa	26
Figura 6. Lavado de las muestras de alfalfa	26
Figura 7. Molino utilizado para la molienda de las muestras de alfalfa	27
Figura 8. Variación de la concentración de Ca, Mg, Na y K en tejidos de alfalfa en función del tiempo bajo riego y del tipo de suelo y comparación con intervalos reportados como suficientes para este cultivo (sombreado) por Bergmann <i>et al.</i> (1986).	33
Figura 10. Variación de la concentración de Cd, Pb, Cu y Zn en cultivo de alfalfa en función del tiempo bajo riego y tipo de suelo y comparación con los umbrales reportados como suficientes (sombreado) por Bergmann <i>et al.</i> , 1986.....	35
Figura 11. Variación de la concentración de Cd, Cu y Zn en grano de maíz en función del tiempo bajo riego y del tipo de suelo.	36
Figura 12. Variación de la concentración de Zn, Cu y Cd extractable con NH_4NO_3 1M del suelo en función del tiempo bajo riego y el tipo de suelo.	38
Figura 13. Comparación de la concentración de Ca, Mg, Na y K en tejidos de alfalfa en los muestreos realizados en 1990 y en 2011 en las mismas parcelas.....	39
Figura 14. Comparación de la concentración de P, Fe y N en tejidos de alfalfa en los muestreos realizados en 1990 y en 2011 en las mismas parcelas.....	40
Figura 15. Comparación de la concentración de Cd, Pb, Cu y Zn en tejidos de alfalfa en los muestreos realizados en 1990 y 2011 en las mismas parcelas.	41
Figura 16. Comparación de la concentración de Cd, Cu y Zn en grano de maíz muestreado en 1990 y 2011 en las mismas parcelas.	43
Figura 17. Comparación de la concentración de Zn, Cu y Cd extractable con NH_4NO_3 en muestras de suelo colectadas en 1990 y 2011 en las mismas parcelas.	44
Figura 18. Factores de transferencia de Cd, Pb, Cu y Zn del suelo a tejidos de alfalfa en función del tiempo bajo riego y del tipo de suelo. FT= concentración en alfalfa/concentración en suelo.	45
Figura 19. Factores de transferencia de Cd, Cu y Zn del suelo a granos de maíz en función del tiempo bajo riego y del tipo de suelo. FT= concentración en grano de maíz/concentración en suelo.....	46
Figura 20. Rendimiento total y rendimiento de mazorca en función del tiempo bajo riego.47	

Figura 21. Balance (entradas-salidas) de Cu, Zn y Pb graficados en función del tiempo bajo riego, para alfalfa tomando en cuenta la concentración de metales en agua medidos en 2011.....	50
Figura 22. Balance (entradas-salidas) de Cu, Zn y Pb graficados en función del tiempo bajo riego, para alfalfa tomando en cuenta la concentración de metales en agua medidos en 1990.....	51
Figura 23. Balance (entradas-salidas) de Cu, Zn y Pb graficados en función del tiempo bajo riego, para cultivo de maíz tomando en cuenta la concentración de metales en agua medidos en 2011.	52
Figura 24. Balance (entradas-salidas) de Cu y Zn graficados en función del tiempo bajo riego, tomando en cuenta la concentración de metales en agua medidos en 1990.....	53
Figura 25. Cambios del error estándar (EE) respecto al tiempo bajo riego en tejido de alfalfa.....	66
Figura 26. Cambios del error estándar (EE) respecto al tiempo bajo riego en grano de maíz.	67
Figura 27. Cambios del error estándar (EE) respecto al tiempo bajo riego para los metales extractables con NH_4NO_3	68

Índice de Tablas

Tabla 1. Metales que normalmente se encuentran co-precipitados con minerales secundarios en los suelos (Sposito, 1983).....	15
Tabla 2. Localidades de muestreo y años bajo riego.	24
Tabla 3. Porcentajes de recuperación del material de referencia NIST 1547a.....	29
Tabla 4. Porcentajes de recuperación del material de referencia NIST 1547a.....	29
Tabla 5. Límites de detección (LD) y cuantificación (LC).	30
Tabla 6. Concentraciones típicas de metales pesados en plantas (Kabata-Pendias, 2000; Schwartz, <i>et al.</i> , 2006).....	37
Tabla 7. Concentración de metales pesados en el agua de los canales de riego.....	48
Tabla 8. Rendimiento de alfalfa para los sitios considerados para el balance (Venegas, Tesis licenciatura en proceso).....	49
Tabla 9. Rendimiento total y de mazorca en parcelas del Valle del Mezquital.	49
Tabla 10. Cu extraído por el grano de maíz y por el zacate.	54
Tabla 11. Comparación de la concentración de metales pesados con otros estudios y con el límite máximo permisible (LMP) establecido por la Organización Mundial de la Salud, (WHO, 1996).	59
Tabla 12. Concentración de metales pesados en el suelo (mg kg^{-1}) reportados por Masona <i>et al.</i> (2011) y los reportados por Chapela (2011).	60
Tabla 13. Concentración de metales pesados en mazorca (mg kg^{-1}) reportados por Masona <i>et al.</i> (2011) y las reportadas en este estudio.	60
Tabla 14. Factores de transferencia calculados a partir de datos de Masona <i>et al.</i> (2011) y los calculados en este estudio.....	61
Tabla 15. Concentración de Pb, Cd, Cu y Zn (mg kg^{-1}) obtenidos por Jamali <i>et al.</i> (2006).61	
Tabla 16. Estimación del tiempo necesario para alcanzar equilibrio entre entradas y salidas del balance de masa para alfalfa.	71
Tabla 17. Estimación del tiempo necesario para alcanzar equilibrio entre entradas y salidas del balance de masas para maíz.	71
Tabla 18. Concentración de metales en agua de riego que se tendrían que alcanzar para que el balance de masa sea de cero.	72
Tabla 19. Tiempo estimado en que se alcanzarían los LMP de metales pesados establecidos por la (WHO, 1996).	73
Tabla 20. Concentración de metales en agua de riego que se tendrían que alcanzar para que el balance de masas sea de cero considerando que la concentración en los cultivos es igual a los límites establecidos por la WHO, 1996.	73
Tabla 21. Concentraciones de metales en el agua de riego en la entrada y salida de la presa Endhó. (Datos no publicados del Laboratorio de Edafología Ambiental, Instituto de Geología).	74

1. Introducción

Los metales son considerados como contaminantes cuando por actividades antrópicas son liberados al ambiente y pueden causar un daño a la salud de los organismos. Todos los metales son potencialmente tóxicos, dependiendo de la concentración en la que se encuentran en los diferentes medios (agua, aire, suelo, sedimento). Pueden afectar la productividad y calidad de los cultivos, la calidad del aire y de los cuerpos de agua, y con ello poner en peligro la salud y la vida de los animales e incluso la de los seres humanos (Kabata-Pendias y Pendias, 1992). Las vías de exposición de los seres vivos son por ingestión a través de los alimentos, por inhalación y por el contacto con la piel.

Las principales fuentes naturales de metales pesados a los suelos son el intemperismo de rocas cuyos minerales contienen metales en su estructura, y las fuentes antrópicas en parcelas agrícolas son el uso de fertilizantes químicos, plaguicidas, fungicidas, la aplicación de lodos residuales y el riego con agua residual.

El uso de agua residual para riego de campos agrícolas es practicado en varias partes del mundo. En México la zona más importante regada con agua residual es el Valle del Mezquital, donde oficialmente se aprovecha el agua residual proveniente de la ciudad de México para el riego desde 1912 (De la Cruz Campa, 1965). Con el uso del agua aumentó la productividad de la zona, debido a que el agua residual incorpora nitrógeno, fósforo y materia orgánica a los suelos (Siebe, 1998). Sin embargo, también aporta sustancias contaminantes como sales, surfactantes y metales pesados que tienden a acumularse en el suelo (Siebe y Cifuentes 1995).

Siebe en el año 1990 estudió parcelas regadas por diferentes lapsos de tiempo entre 0 y 80 años, y encontró que los metales pesados totales y biodisponibles se incrementan en forma lineal en suelos del Valle del Mezquital (Siebe, 1994a). También encontró que las concentraciones en cultivos de alfafa y en grano de

maíz aumentan en forma lineal con el tiempo bajo riego. Las concentraciones medidas tanto en suelo como en tejidos vegetales en 1994 no rebasaban aún umbrales considerados como peligrosos para los consumidores. Sin embargo, las tendencias de aumento en forma lineal obligan a dar seguimiento en el tiempo al comportamiento de estos elementos potencialmente tóxicos.

Por ello, en 2009 se inició un proyecto para muestrear en forma repetida las mismas parcelas analizadas en 1990 por Siebe (1994). Chapela (2011) realizó el muestreo de suelos y el análisis del contenido total de metales pesados; detectó incrementos mayores en la concentración de los metales totales en parcelas que llevan poco tiempo bajo riego respecto a 1990, mientras que en parcelas que llevan más de 50 años regándose, el incremento es menor, pero la variabilidad de las concentraciones de metales dentro de cada parcela aumenta y no permite observar si las concentraciones de metales aumentaron o disminuyeron en los últimos 20 años. Esto último concuerda con los resultados de Cayetano (2010), quien tomó 37 muestras distribuidas en una malla de una parcela muestreada en 1990 por Siebe con el mismo esquema. Esta parcela tiene una historia de más de 80 años bajo riego con agua residual. El muestreo repetido arrojó que el cambio en la concentración no supera la alta variabilidad espacial de los contenidos de metales dentro de la parcela.

En este trabajo se planteó determinar la concentración de los metales pesados Pb, Cd, Cu y Zn en muestras de maíz y alfalfa colectadas de los mismos sitios estudiados por Siebe en el año de 1991 y con ello estudiar los cambios en la tasa de acumulación en los cultivos en el tiempo. Se seleccionaron estos metales debido a que tienen comportamientos distintos en el ambiente y niveles tóxicos diferentes, pero los cuatro son representativos del comportamiento de varios otros elementos potencialmente tóxicos. Pb y Cu se asocian preferentemente a la materia orgánica mientras que Cd y Zn se asocian a arcillas minerales y a óxidos de Fe. Cu y Zn son micronutrientes, Pb y Cd son contaminantes y particularmente el Cd en trazas tiene efectos tóxicos en muchos organismos. Además se cuantificó la

concentración de metales extractables en suelos y se analizó si hay un cambio en su comportamiento respecto al muestreo de 1990. También se volvieron a calcular los factores de transferencia suelo-planta. Se cuantificaron los rendimientos de maíz y alfalfa y se calculó un balance de masa para los metales estudiados tomando como principal entrada el riego con agua residual y como salida el rendimiento de los cultivos dominantes. Finalmente se correlacionaron los contenidos de Cd, Pb, Cu y Zn medidos en los tejidos vegetales con diversas propiedades del suelo para investigar cuáles de éstas influyen positivamente en la absorción de los metales por los cultivos.

2. Objetivos

Objetivo general:

- Analizar los cambios en el tiempo de los contenidos de metales pesados (Cd, Pb, Cu y Zn) en tejido de alfalfa y en grano de maíz, además de los biodisponibles en el suelo en las mismas parcelas estudiadas por Siebe en 1990, y con ello evaluar el riesgo que conlleva a la salud animal y humana mediante el cálculo de los factores de transferencia.
- Comparar los resultados obtenidos en este estudio con los reportados por Siebe en 1990 para evaluar los cambios en el tiempo y poder predecir el comportamiento a futuro.

Objetivos específicos:

- Considerar en el muestreo los dos tipos de suelo representativos de la zona de estudio Leptosol (LP) y Vertisol (VR) y parcelas con diferentes años bajo riego, siguiendo una estrategia de muestreo similar a la de Siebe (1990).
- Establecer el estado nutricional del cultivo de alfalfa con los contenidos de macro y micronutrientes en los tejidos vegetales de alfalfa para conocer si existen deficiencias o excesos de estos nutrientes.

- Calcular los factores de transferencia con las concentraciones de metales totales del suelo y los contenidos totales en los cultivos.
- Hacer un balance de masa de los metales para parcelas con diferente tiempo bajo riego tomando como principal entrada la cantidad de metal incorporada con el agua de riego y como salida el metal absorbido por el cultivo para conocer si hay un equilibrio entre entradas y salidas y poder predecir el comportamiento a futuro.
- Determinar las propiedades del suelo que influyen en la absorción de los metales mediante una correlación múltiple por pasos.

3. Hipótesis

La biodisponibilidad de metales pesados en el suelo y su absorción por los cultivos se incrementa con el tiempo bajo riego; lo anterior está determinado principalmente por el aumento de los contenidos de metales totales en el suelo. Sin embargo se espera un comportamiento distinto en función del tipo de suelo y de su capacidad de amortiguamiento: en suelos con pH más altos, y mayores contenidos de arcilla, óxidos de hierro y aluminio, y de materia orgánica habrá menor biodisponibilidad de los metales y con ello menor absorción por los cultivos.

4. Marco teórico

4.1 Comportamiento de los metales en el suelo

La biodisponibilidad de los metales en el suelo es determinada por la interacción entre los iones que se encuentran en la fase acuosa con las superficies de los componentes de la fase sólida del suelo. Son varios los procesos que controla la cantidad de iones metálicos y complejos en la solución del suelo, lo cual influye directamente en la absorción por las raíces de las plantas (Alloway, 1995). Entre los principales procesos se encuentran:

Intercambio catiónico: La mayoría de los metales se encuentran en forma catiónica en la solución del suelo, excepto algunos como As, Sb y Se. Los primeros son

atraídos electrostáticamente por la superficie de los coloides del suelo que están cargados negativamente y que necesitan de cargas positivas para mantener su electroneutralidad, mientras que los segundos suelen ser repelidos, o bien se asocian a partículas con carga positiva, como son los oxihidróxidos de hierro y manganeso. El intercambio catiónico se refiere al intercambio entre iones que se encuentran balanceando la carga superficial de los coloides y los iones de la solución del suelo. Este proceso es reversible, es controlado por difusión, y en la mayoría de los casos existe una cierta selectividad o preferencia de un ión sobre otro por el adsorbente.

Adsorción específica: Implica el intercambio de iones metálicos con ligandos de la superficie para formar enlaces covalentes con iones de la red cristalina. Esta adsorción es mucho más fuerte que el intercambio catiónico. Está fuertemente influenciada por el pH y se relaciona con la hidrólisis de los iones. Esta adsorción puede ocurrir en la superficie de los minerales como la goetita y los óxidos de manganeso, entre otros (Brümmer, 1986). Los hidróxidos de Fe y Mn, debido a su amplia distribución principalmente como revestimientos sobre las partículas del suelo, así como debido a su gran sensibilidad a la variación en el potencial redox, juegan el papel más importante en la distribución y el comportamiento de elementos traza, en particular los que ocurren en forma aniónica. En particular, Mn se describe como un catalizador redox metálico muy importante, que controla el comportamiento de la mayoría de los metales traza en suelos (Bartlett, 1999).

Co-precipitación: se define como una precipitación simultánea entre un agente químico en conjunción con otro elemento por cualquier mecanismo y en cualquiera de los casos (Sposito, 1983). Entre los principales agentes se encuentran las arcillas, los óxidos e hidroxidos de Fe y Mn y la calcita (Tabla 1).

Precipitados insolubles de metales en suelos: Cuando las condiciones fisicoquímicas y las concentraciones de los iones son suficientemente altas algunos metales pueden formar precipitados insolubles.

Cadmio (Cd): Bajo condiciones de pH elevados la octavita (CdCO_3) es el compuesto que controla la solubilidad del Cd. En condiciones anóxicas se puede formar greenockita (CdS).

Tabla 1. Metales que normalmente se encuentran co-precipitados con minerales secundarios en los suelos (Sposito, 1983).

Mineral	Elementos traza co-precipitados
Óxidos de Fe	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Óxidos de Mn	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Carbonatos de Ca	V, Mn, Fe, Co, Cd
Arcillas minerales	V, Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Pb, Ti, Mn, Fe

Cobre (Cu): En la mayoría de las condiciones fisicoquímicas encontradas el Cu adsorbido al suelo es más estable que cualquier mineral de Cu, excepto en condiciones fuertemente reductoras en donde el mineral más estable es $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Plomo: En el suelo se encuentra comúnmente como fosfatos entre los que están: $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, esta última especie es la más insoluble de todos los fosfatos y controla la solubilidad del Pb^{2+} en un amplio rango de pH.

Zinc: El Zn adsorbido en las partículas del suelo generalmente es más estable que los minerales de Zn, excepto la franklinita (ZnFe_2O_4).

Complejación orgánica: Las sustancias húmicas de la fase sólida del suelo como los ácidos húmicos adsorben metales mediante la formación de complejos quelatados. La estabilidad de los complejos va decreciendo en el siguiente orden: $\text{Cu} > \text{Fe} = \text{Al} > \text{Mn} = \text{Co} > \text{Zn}$ (Alloway, 1995).

Selectividad de los adsorbentes por los diferentes metales: Los adsorbentes muestran diferente selectividad hacia los metales, esta selectividad puede explicarse en gran medida en términos de la teoría de Lewis ácido-base duro-blando (Teoría ABDB), los ácidos duros prefieren reaccionar con bases duras y los ácidos blandos con bases blandas; el término duro indica alta electronegatividad,

baja polaridad y radio iónico pequeño y el término blando indica lo opuesto a éste. Los ácidos duros incluyen los siguiente cationes: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} . Los ácidos blandos incluyen: Cu^+ , Ag^+ , As^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , Tl^+ , Pd^+ , Pt^{2+} . Entre los metales que no encajan en esta clasificación se encuentran Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} y Pb^{4+} . Los minerales de arcilla se comportan como bases suaves y los óxidos de Fe son bases duras. Es por eso que los minerales de arcilla muestran preferencia por el Cd en relación con Zn o Ni, que son adsorbidos por los óxidos de Fe que son bases fuertes (Pulls y Bohn, 1998).

Adsorción a complejos de superficie: Sposito y Page (1985) proponen un enfoque alternativo en el que las reacciones de adsorción son consideradas como reacciones de complejación con grupos funcionales de la superficie del sólido, la creación superficial de especies análogas a las especies acuosas presentes en la solución del suelo. La superficie de los grupos funcionales como grupos hidroxilo en los bordes de las arcillas y en óxidos hidratados, cavidades en el plano basal de las arcillas, y los grupos carboxilo, fenoles y amino de la materia orgánica reaccionan con las especies metálicas formando complejos en superficie. Si hay una molécula de agua interpuesta entre la unión del grupo superficial y el ión metálico se llama complejo de esfera externa. Si no existe esta molécula de agua y el enlace se hace directo se denomina complejo de esfera interna. El complejo de esfera externa está enlazado por fuerzas electrostáticas, por lo que es equivalente a una reacción de intercambio catiónico.

Metilación biológica de los metales pesados: Elementos como Hg, As, Se, Te, Tl e In pueden ser metilados por microorganismos y formar moléculas volátiles y de esta forma perderse del suelo.

4.2 Absorción de elementos traza por las plantas

Un factor muy importante que determina la absorción de un elemento es la fuerza a la que está enlazando a los componentes del suelo como son: arcillas, materia

orgánica, óxidos de Fe y Al, etc. Las plantas pueden tomar con facilidad a los elementos que se encuentran en la solución del suelo, ya sea como iones o quelatados y formando complejos.

4.2.1 Absorción radicular

La absorción radicular se puede llevar a cabo mediante dos procesos:

a) *Absorción pasiva*: El elemento se incorpora sin que la célula haga un gasto de energía, de una región de mayor concentración (exterior de la célula) a una de menor concentración (pared celular, espacios intercelulares); este mecanismo es rápido e irreversible.

b) *Absorción activa*: Corresponde a un segundo paso, en el cual se requiere de un consumo de energía para poder incorporar al elemento en contra del gradiente químico. El elemento atraviesa barreras lipídicas de la membrana celular para poder llegar a la vacuola. Es un mecanismo lento e irreversible.

Los mecanismos de absorción de elementos traza incluyen procesos como: Intercambio catiónico de las raíces, transporte intracelular por agentes quelatantes u otros acarreadores y efectos de la rizósfera.

Los elementos que pueden ser tomados por las plantas con mayor facilidad son los que se encuentran en la solución del suelo, en cambio aquellos que se encuentran adsorbidos a arcillas minerales, en forma específica, formando complejos de esfera interna, en óxidos o también formando parte de la biomasa de microorganismos son mucho menos disponibles.

Las raíces pueden producir ciertos compuestos orgánicos que ayudan a movilizar iones que se encuentran fijados en el suelo, entre los que están: aminoácidos (aspártico, glutámico, prolínico), ácidos orgánicos, azúcares, compuestos fenólicos y ácidos poligalacturónicos (Marschner, 1986).

4.2.2 Absorción foliar

Además de la absorción radicular las plantas también pueden obtener grandes cantidades de elementos mediante la absorción foliar. Ésta depende de factores como son: especie, estado nutricional, espesor de su cutícula, edad de las hojas, presencia de estomas, humedad en la superficie de la hoja y la naturaleza de los solutos (Marschner, 1986; Chamel, 1986).

4.3 Factores que afectan la absorción:

4.3.1 Externos

- Disponibilidad: El elemento debe estar en la solución del suelo para que la absorción se adecuada.

- a) Humedad del suelo: La disponibilidad de un elemento en condiciones secas disminuye, se necesita del agua para que los iones se disuelvan y pasen a la solución del suelo.
- b) Aireación: Es necesario para que los microorganismos aerobios puedan realizar sus funciones y puedan oxidar a la materia orgánica a formas asimilables para las plantas. Además de ser una fuente de energía para los procesos de absorción activa.
- c) Materia orgánica: Ayuda a disponibilizar elementos como el H_2PO_4 o a retener cationes como K^+ , Na^+ , Mg^{2+} y elementos traza como los metales pesados.
- d) pH: Éste podría ser considerado como el factor que más afecta la disponibilidad de los elementos, ya que éste determina la forma en la que se encuentran los iones (carga positiva o negativa), además de que determina la carga variable que tendrá el suelo.
- e) Temperatura: la absorción tiene un crecimiento lineal de 0 a 30 °C, ya que al aumentar la temperatura aumenta la actividad de los microorganismos,

pero al aumentar demasiado la temperatura algunos microorganismos empiezan a bajar su respiración o a morir.

f) Elemento: La absorción de los iones se hace a diferentes velocidades por lo general en el siguiente orden:

Aniones: $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$

Cationes: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$

g) Otros iones: La solución del suelo es altamente heterogénea, contiene tanto elementos esenciales, benéficos y tóxicos. Por ello la velocidad a la que es absorbido un elemento puede ser aumentada, disminuida o no ser influenciada por la presencia de otros (Figura 1). Entre las interacciones que puede haber entre los elementos están:

-Antagonismo: La presencia de un elemento disminuye la absorción de otro.

-Inhibición: Cuando un elemento disminuye su absorción debido a la presencia de otro que compite por el mismo sitio activo de algún acarreador.

-Sinergismo: La presencia de un elemento hace que aumenta la absorción de otro.

4.3.2 Internos

a) Potencialidad genética: Se refieren el potencial de absorción que la planta tiene almacenada en su ADN, por lo tanto, existen diferencias en la capacidad y velocidad de absorción entre especies y variedades. Estas diferencias pueden deberse a:

- Capacidad de solubilizar elementos en la rizosfera.

- Excreciones radiculares

- Cambio en la valencia del Fe^{3+} a Fe^{2+} lo cual hace que se incremente su absorción.

b) Nivel de carbohidratos: Los carbohidratos que son utilizados en la respiración son fuente de energía para que la planta pueda realizar el proceso de

absorción; la velocidad de absorción será mayor mientras los niveles de carbohidratos estén elevados.

c) Intensidad de transpiración: una planta con mayor transpiración permite que haya un mayor flujo del elemento hacia la parte aérea a través del xilema.

d) Morfología de la raíz: Una planta que contenga muchas raíces finas bien distribuidas y con abundantes pelos radiculares tiene un potencial de absorción mayor, sobre todo si la absorción ocurre por difusión.

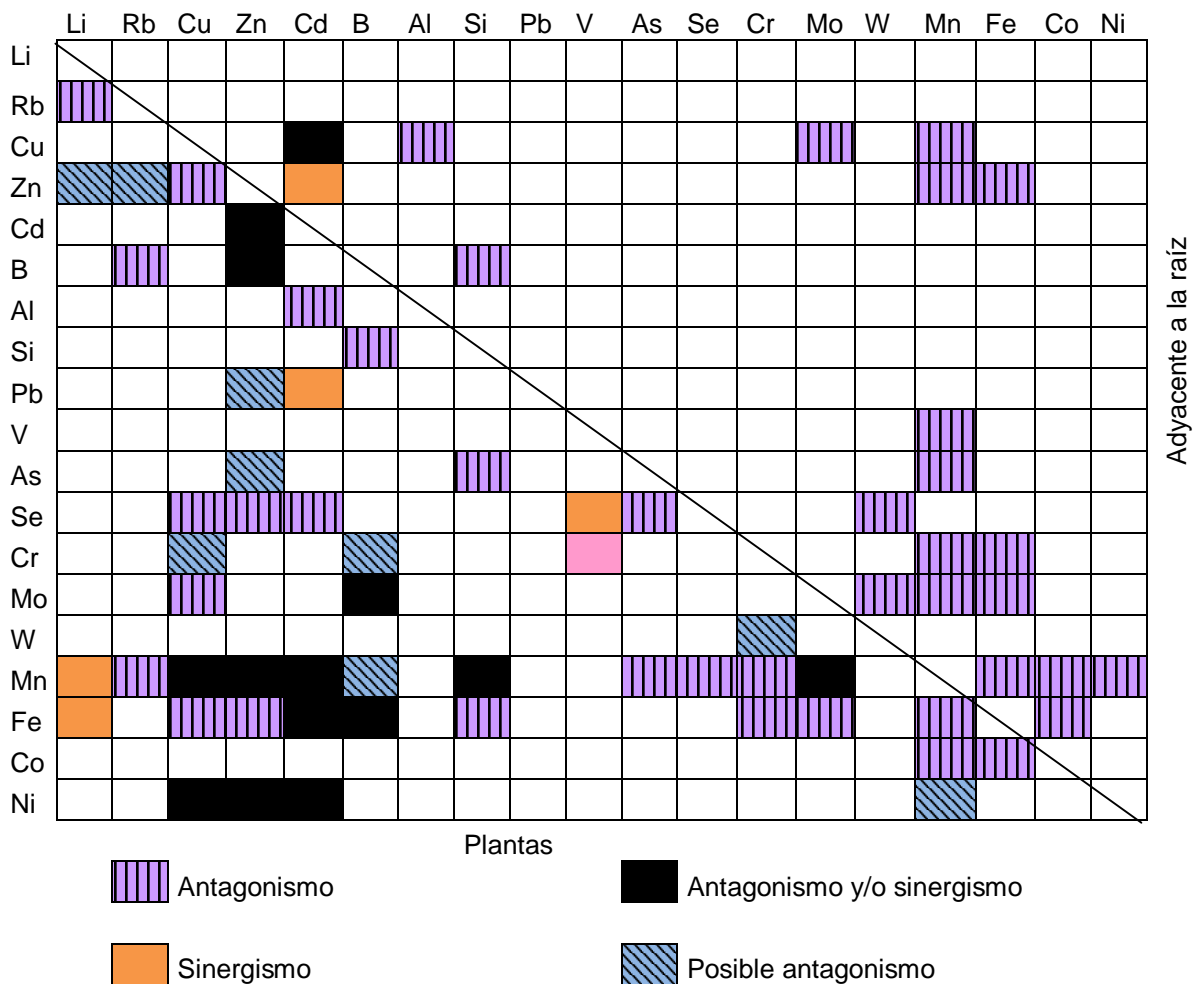


Figura 1. Interacciones de elementos traza entre plantas y el adyacente a las raíces (Kabata-Pendias y Pendias, 1992).

5. Materiales y métodos

5.1 Descripción del área de estudio

5.1.1 Localización

El Valle del Mezquital se localiza al sur-occidente del Estado de Hidalgo a unos 100 km al norte de la ciudad de México, cuenta con una superficie aproximada de 2,365 km² que queda comprendida entre los paralelos 19° 54' y 20°30' de latitud norte y 99° 22' y 98° 56' longitud oeste a una altitud promedio de 1900 msnm. En él se encuentran los distritos de riego 03-Tula, 100-Alfajayucan, 25-Ixmiquilpan y 112-Ajacuba (Figura 2). Las parcelas muestreadas en este estudio pertenecen a los distritos de riego 03 y 112.

El distrito de riego 03 tiene una superficie de 52,270 hectáreas, y una superficie total regable de 34,970 hectáreas. En él habitan 500,000 personas, entre las cuales están 27,500 agricultores (Jiménez *et al.* 2004).

5.1.2 Suelos y material parental

Los suelos en la zona agrícola del Valle del Mezquital se clasifican como Leptosoles, Feozems y Vertisoles. Los Leptosoles son suelos poco profundos (de 0-30 cm), esto limita el desarrollo de las raíces, la capacidad de retener el agua y los nutrientes, por lo que su capacidad productiva es baja. Los Feozems son suelos de profundidad media, ricos en materia orgánica, su capacidad productiva es de media a alta. Los Vertisoles son suelos profundos, arcillosos, tienen contenidos de materia orgánica altos y son los suelos más productivos. Los Leptosoles se encuentran en la parte alta de los piedemontes volcánicos, los Feozem en las partes medias y los Vertisoles en la parte más baja del piedemonte y en algunas partes de la planicie aluvial (Figura 3). También hay Leptosoles en algunas partes de la planicie, en las que anteriormente se desarrolló probablemente un lago somero dentro del cual se precipitaron carbonatos de calcio secundarios originando una capa de caliche.

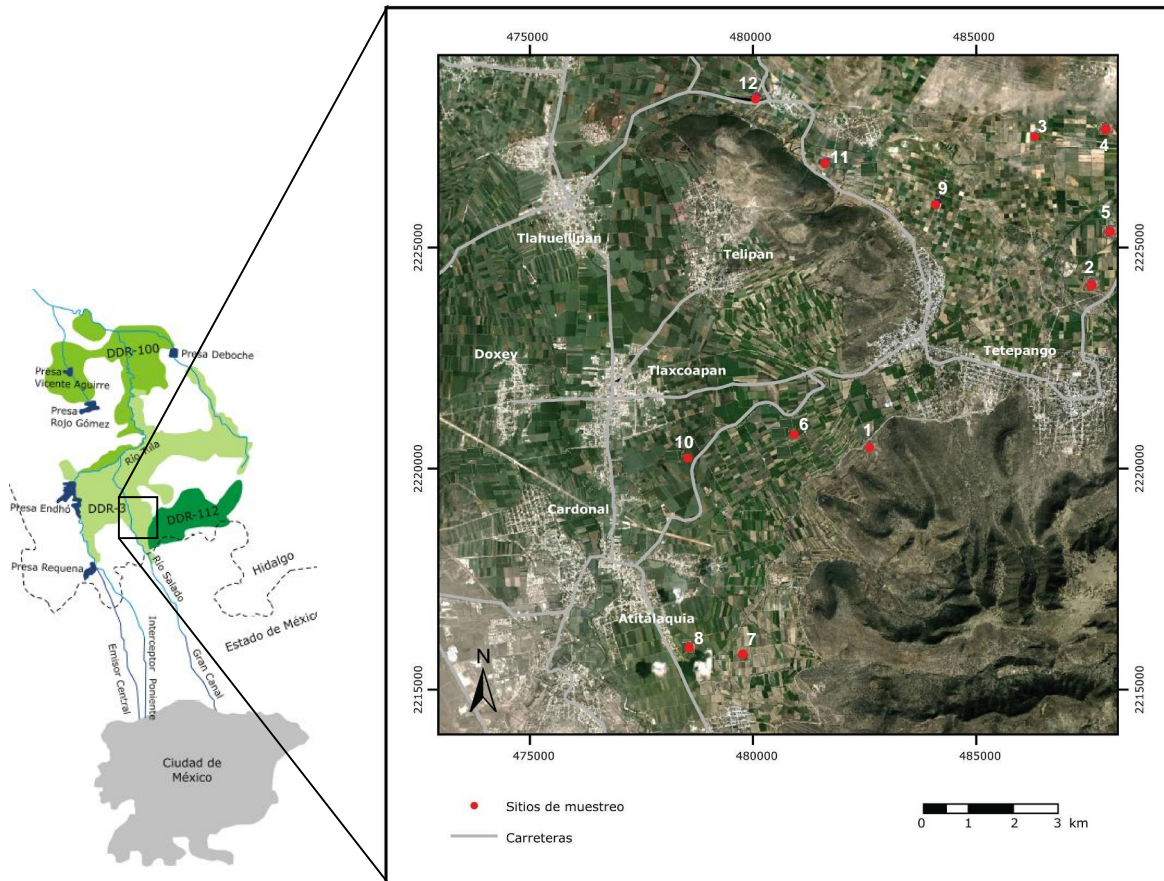


Figura 2. Localización del área de estudio (Modificado de Chapela, 2011). La referencia de las claves de los sitios de muestreo se muestra en la Tabla 2

El material parental de los suelos de la zona son rocas de tipo sedimentario e ígneo. Las rocas sedimentarias que afloran en las montañas y lomeríos que circundan el valle son calizas, lutitas, areniscas, conglomerados, limonitas y depósitos aluviales. Las rocas ígneas que afloran en las montañas circundantes son flujos de lava y cenizas de tipo basálticas y andesíticas, sienita, monzonita y granodiorita (British Geological Survey, 1998).

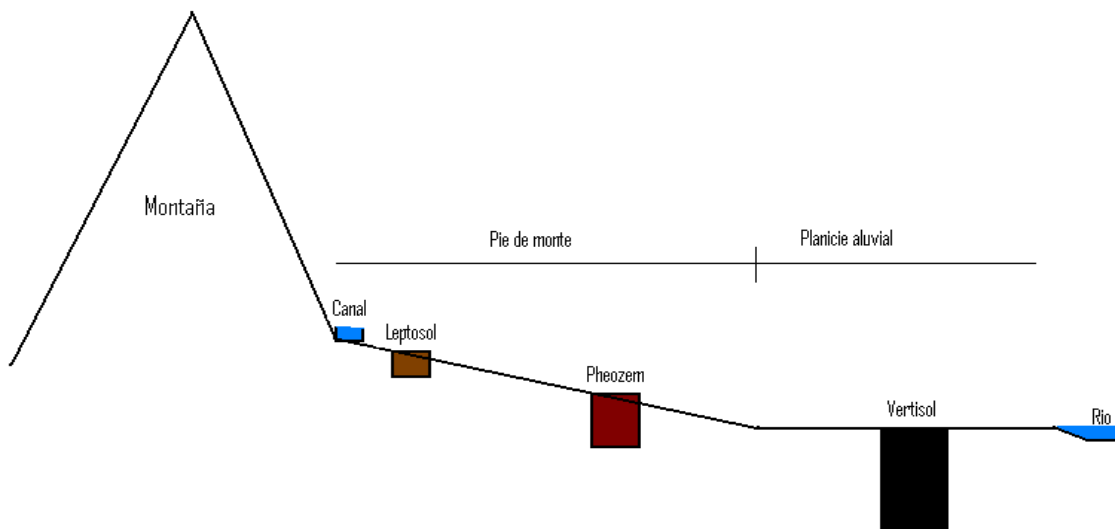


Figura 3. Esquema que muestra la distribución de los tipos de suelo dominantes en la zona de estudio.

5.1.3 Vegetación y uso de suelo

La vegetación natural ya solo se encuentra en las partes altas de las montañas y se compone de matorrales xerófilos. Las especies dominantes son mezquites (*Prosopis juliflora*), huizaches (*Acacia farneciana*), yucas (*Yucas, sp.*) y una gran diversidad de cactáceas (González, 1968).

Los valles están dedicados a la agricultura en donde en el 60 al 80 % de la superficie se cultiva principalmente maíz y alfalfa. También se cultiva avena, cebada, frijol, y en menor proporción trigo y hortalizas como calabacita, col, chile y cilantro.

5.1.4 Clima

Templado semiárido, temperatura media anual de 17° C, precipitación media anual de 400 mm en la parte norte del Valle y de 700 mm en el sur, una evapotranspiración media anual de 1750 mm. La época de lluvias comprende los meses de junio a septiembre (Jiménez *et al.*, 2005).

5.2 Elección de los sitios de muestreo

En este estudio se tomaron los mismos sitios analizados en 1990 por Siebe (1994a) y remuestreados por Chapela (2011). Se seleccionaron parcelas con diferente tiempo bajo riego, abarcando desde parcelas de temporal hasta las que llevan regándose 100 años (Tabla 2). En cada localidad se seleccionaron 4 parcelas, 2 con suelo de tipo Leptosoles (LP) y 2 Vertisoles (VR), las cuales se ubican en la parte alta y baja del piedemonte (Figura 3). Dos fueron para colectar las muestras de alfalfa y dos para colectar el grano de maíz, tratando de que fueran las mismas parcelas que fueron estudiadas por Siebe en 1990. Se muestrearon tres nuevas localidades de temporal que no habían sido muestreadas por Siebe que corresponden a El Tigre, Ajacuba y Vicente Guerrero, dado que las muestreadas por Siebe en la actualidad ya se encuentran bajo riego.

Tabla 2. Localidades de muestreo y años bajo riego.

Localidad	Coordenadas		Años bajo riego	
	X	Y	1990	2011
1 El Tigre	482727	2220488	/	0
2 Ajacuba	488265	2225338	/	3
3 Ulapa-Tezontlale	486311	2227389	0	3-4
4 Santiago Tezontlale	489432	2228553	/	6
5 Vicente Guerrero	493056	2228576	/	8
6 Tlaxcoapan	481051	2220631	0	10
7 San José Bojay	480160	2215866	0	16
8 San José Bojay	478402	2216159	16	36
9 Ulapa-Tetepango	484078	2225816	31	51
10 Bojayito Chico	477809	2220187	65	85
11 Ulapa	481757	2227279	85	100
12 Juandhó	480080	2228670	85	100

(/) Parcelas que no fueron muestreadas por Siebe, 1994a.

5.3 Colecta de las muestras de suelo y de maíz y alfalfa:

Cada parcela se dividió en 4 cuadrantes y en cada uno se tomó una muestra compuesta de suelo de 0 a 30 cm de profundidad con una barrena de 16 submuestras colectadas en una retícula imaginaria equidistante (Chapela, 2011) (Figura 4), así como una muestra de maíz o de alfalfa. Para el maíz se colectaron 10 mazorcas en cada cuadrante, de las cuales se desgranó solo la parte media. En las muestras de alfalfa se hicieron 4 transectos de 4 puntos cada uno distribuidos dentro del cuadrante y en cada punto se tomaron tres ramas, para obtener finalmente una muestra compuesta de 16 submuestras (Figura 4 y 5). Se colocaron en bolsas de papel estraza y se transportaron en una hielera al laboratorio, con la finalidad de evitar la transpiración.

Para cuantificar el rendimiento del maíz se trazó un cuadrante de 25 m² en el cual se contó el número de plántulas y se tomaron 10 plántulas completas las cuales se pesaron y se colocaron en bolsas de papel para su traslado al laboratorio y finalmente obtener el peso en masa seca. El rendimiento de alfalfa se tomó de Venegas (tesis de licenciatura en proceso), quien lo obtuvo mediante encuestas a agricultores y de los censos agrícolas.

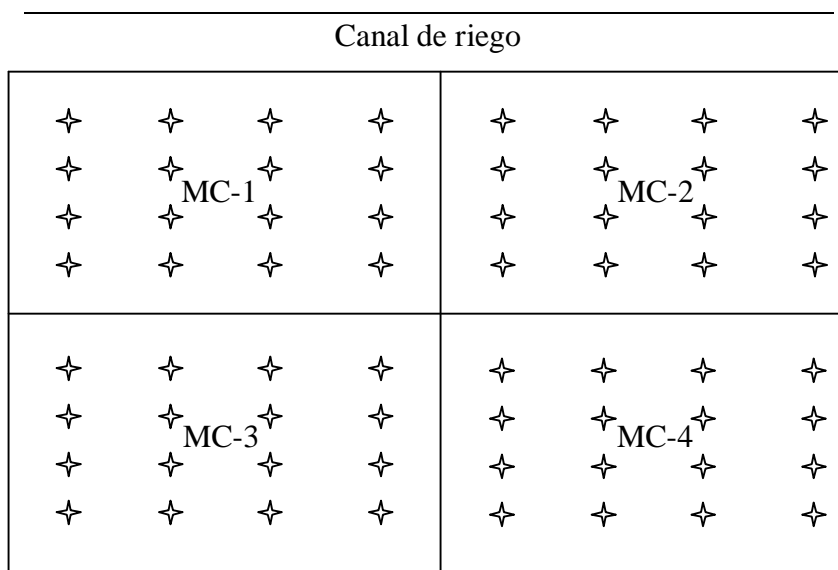


Figura 4. Diagrama de la toma de muestras. ✦ Punto de muestreo. MC=muestra compuesta



Figura 5. Colecta de la muestra de alfalfa

5.4 Lavado de las muestras de alfalfa

Las muestras de alfalfa se lavaron en HNO_3 0.1M y se enjuagaron tres veces con agua destilada para eliminar el exceso de ácido; esto con la finalidad de eliminar partículas de suelo adheridas (Figura 6).



Figura 6. Lavado de las muestras de alfalfa en HNO_3 0.1 M

5.5 Secado de las muestras

Tanto las muestras de alfalfa como las de maíz se secaron a $60\text{ }^\circ\text{C}$ hasta alcanzar peso constante en una estufa marca Verticell.

5.6 Molienda de las muestras

La molienda de las muestras de alfalfa se llevó a cabo en un pulverizador Pulveristte 14 marca Fritsch (Figura 7), usando una criba cuya apertura era de 0.2 mm. Las muestras de grano de maíz se molieron en un molino marca: Braun KM3.



Figura 7. Molino utilizado para la molienda de las muestras de alfalfa.

5.7 Digestión

Se pesó 0.5 g de la muestra y se le adicionaron 10 mL de HNO_3 ; esta mezcla se dejó en pre-digestión durante 12 horas. La digestión se realizó en un horno de microondas marca MARS 5. Los extractos obtenidos fueron filtrados y aforados a 25 ml con agua desionizada. En cada tanda de digestiones se metió un blanco, un patrón certificado, que fue *NIST 1547^a (hojas de espinaca)* y uno interno que correspondía a una muestra de alfalfa y/o maíz.

5.8 Metales extractables

Para la determinación del metal disponible para las plantas se hizo una extracción con NH_4NO_3 1M, se pesaron 20 g de suelo y se le adicionaron 50 ml de nitrato de amonio 1M y se agitó durante 2 horas. Se pasó a través de un filtro Whatman No. 40, el sobrenadante se guardó en frascos Nalgene[®] de 100 mL y se le adicionó 1 mL de HNO_3 ultrapuro para conservar el extracto hasta su análisis. Se usó este extractante porque el NO_3^- tiene menos interferencias analíticas que el Cl^- , además

de que el NH_4^+ por su tamaño puede intercambiar iones que se encuentran adsorbidos en el espacio interlamilar de las arcillas minerales. Con la concentración 1M se asegura que se extraen los iones intercambiables exhaustivamente (Schöning y Brümmer 2008).

5.9 Cuantificación de nutrimentos y metales

La cuantificación de Ca, Mg, Na, K, P, Fe, Mn, y Zn en las muestras de planta se realizó por espectroscopía de absorción atómica de flama en un equipo Perkin Elmer 3110; para el Cu se usó el método de esfera de impacto, mientras que para los demás elementos se usó el tipo spoiler. Las concentraciones de Pb y Cd se determinaron por espectroscopía de absorción atómica con horno de grafito (el programa usado se muestra en el anexo I).

La concentración de Zn extractable en las muestras de suelo se determinó por espectroscopía de absorción atómica de flama con esfera de impacto.

Los estándares y las respectivas curvas de calibración fueron preparados en la misma matriz en la que se encontraban las muestras.

Durante la cuantificación se leyeron las muestras patrón para conocer los porcentajes de recuperación de los diferentes elementos analizados. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3 y 4. Las mediciones en los blancos se usaron para calcular los límites de detección (Tabla 5) de acuerdo a la fórmula:

$$LD = \text{Media de los blancos} + 3(\text{Desv. Est.}) * \frac{25 \text{ ml}}{0.5 \text{ g}}$$

y para el cálculo del límite de cuantificación (Tabla 4) se usó la siguiente fórmula:

$$LC = \text{Media de blancos} + 10(\text{Desv. Est.}) * \frac{25 \text{ ml}}{0.5 \text{ g}}$$

5.10 Cálculo de factores de transferencia suelo-planta

Para evaluar el riesgo que existe debido a la contaminación por metales pesados a la salud animal y humana se calcularon los factores de transferencia (FT) tanto en cultivos de alfalfa como en grano de maíz (Cui, et al., 2004). La fórmula usada fue la siguiente:

$$FT = \frac{\text{Concentración del metal en el cultivo (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Concentración total del metal en el suelo (mg kg}^{-1}\text{)}}$$

Tabla 3. Porcentajes de recuperación del material de referencia NIST 1547a.

	Ca	Mg	Na	K	P
	-----%-----				
Valor obtenido	1.42 ± 0.03	0.80 ± 0.03	1.89 ± 0.12	2.82 ± 0.17	0.47 ± 0.008
Valor Referencia	1.527 ± 0.041	0.89 ± 0.00	1.818 ± 0.043	2.903 ± 0.052	0.518 ± 0.011
% Recuperación	93	90	104	97	92

Tabla 4. Porcentajes de recuperación del material de referencia NIST 1547a.

	Fe	Mn	Pb	Cd	Cu	Zn
	----- mg kg ⁻¹ -----					
Valor Obtenido	208	73.7 ± 1.3	0.18 ± 0.02	2.42 ± 0.03	12 ± 0.4	79 ± 2
Valor Referencia	(218)	75.9 ± 1.9	0.2	2.89 ± 0.07	12.2 ± 0.6	82 ± 3
% Recuperación	95	97	92	84	98	96

5.11 Análisis estadístico

El análisis estadístico de los datos se hizo con el programa R versión 2.15.1 Para detectar si hubo cambios en la concentración de metales pesados entre 1990 (muestreo realizados por Siebe, 1994a) y los obtenidos en este estudio, se hizo una comparación de medias mediante una prueba t-Student con un nivel de significancia de 0.05.

Para determinar que variable del suelo era la que más influía en la absorción del metal por el cultivo se calcularon regresiones múltiples por pasos, que permiten identificar a aquellas variables que explican el mayor porcentaje la varianza.

Tabla 5. Límites de detección (LD) y cuantificación (LC).

Elemento	L D	L C
Ca (mg g ⁻¹)	0.36	0.93
Mg (mg g ⁻¹)	0.33	0.98
Na (mg g ⁻¹)	0.06	0.32
K (mg g ⁻¹)	0.82	3.88
P (mg g ⁻¹)	0.02	0.15
Fe (mg kg ⁻¹)	2	25
Mn (mg kg ⁻¹)	4	15
Pb (mg kg ⁻¹)	0.025	0.081
Cd (mg kg ⁻¹) (Alfalfa)	0.009	0.022
Cd (mg kg ⁻¹) (Maíz)	0.002	0.011
Cd (µg kg ⁻¹) (suelo*)	0.013	0.14
Cu (mg kg ⁻¹)	0.5	1.1
Cu (µg kg ⁻¹) (suelo*)	10	25
Zn(mg kg ⁻¹)	2.4	6.7
Zn (µg kg ⁻¹) (suelo*)	10	40

* en el extracto de NH₄NO₃ 1 M

También se calculó la probabilidad máxima del residuo (residual maximum likelihood=REML), análisis que permite conocer qué parte de la varianza de los datos es atribuible a la variabilidad entre parcelas, dentro de la misma parcela, o a la variación de las mediciones de laboratorio. Este método se usa para diseños de muestreo anidados (jerárquicos) no balanceados (Webster *et al.*, 2006).

Se calcularon además regresiones lineales entre el contenido de metales pesados en alfalfa y maíz, así como la concentración de los metales extractables del suelo

con nitrato de amonio (como variables dependientes) y el tiempo bajo riego (variable independiente). Estas regresiones se usan para predecir posteriormente el tiempo bajo riego que llevaría a rebasar los límites máximos permisibles en los cultivos destinados al consumo humano o animal.

Se hicieron pruebas de residuales para ver que el comportamiento de éstos fuera normal, mediante las pruebas de normalidad de los residuos y test de varianza constante.

6. Resultados

6.1 Contenidos de nutrimentos y de sodio en alfalfa

Los resultados de los análisis de Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn, N y de metales pesados de las muestras de alfalfa se encuentran en el anexo II. Los datos de Cd, Cu y Zn de las muestras de maíz están en el anexo III. Las concentraciones de Ca y K se encuentran dentro de los niveles nutricionales considerados como suficientes (Bergmann et al., 1986), que establece el nivel de suficiencia de Ca en el rango de 10-25 mg g⁻¹ y para K de 25-38 mg g⁻¹, mientras que la concentración de Mg se encuentra por debajo del nivel de suficiencia en algunas de las parcelas (Bergmann et al., 1986), el cual establece el nivel de suficiencia de Mg en un rango de 3-8 mg g⁻¹. Ca y K no presentan cambios en función del tiempo bajo riego en los dos tipos de suelo. En los suelos de tipo leptosol para Mg y Na hay una tendencia a disminuir la concentración en función del tiempo bajo riego, en ambos casos la pendiente es negativa con niveles de significancia de 90 y 99% respectivamente; en los vertisoles no se observa un cambio a lo largo del tiempo. No hay diferencias significativas en la acumulación de estos elementos entre vertisoles y leptosoles (Figura 8).

Los contenidos de P, Mn y N se encuentran dentro de la categoría de suficientes en la mayoría de las parcelas (Bergmann et al., 1986) que establece niveles de suficiencia en un rango de 3-6 mg g⁻¹, 35-100 mg kg⁻¹, 25-70 mg g⁻¹ respectivamente; sólo hay algunas parcelas en las que los tejidos de alfalfa muestran contenidos P y N bajos. Los contenidos de P, Fe y N no presentan cambios en función del tiempo bajo riego (Figura 9). Para Mn se observa una disminución de la concentración en función de los años bajo riego con agua residual en ambos tipos de suelo, los valores de las pendientes son de -0.1089 en leptosoles y -0.0957 en vertisoles, el coeficiente de determinación para los leptosoles es de 0.55 y para los vertisoles de 0.34. La cantidad de Mn absorbido por la alfalfa en los VR es mayor a la de los LP ($\alpha=0.05$).

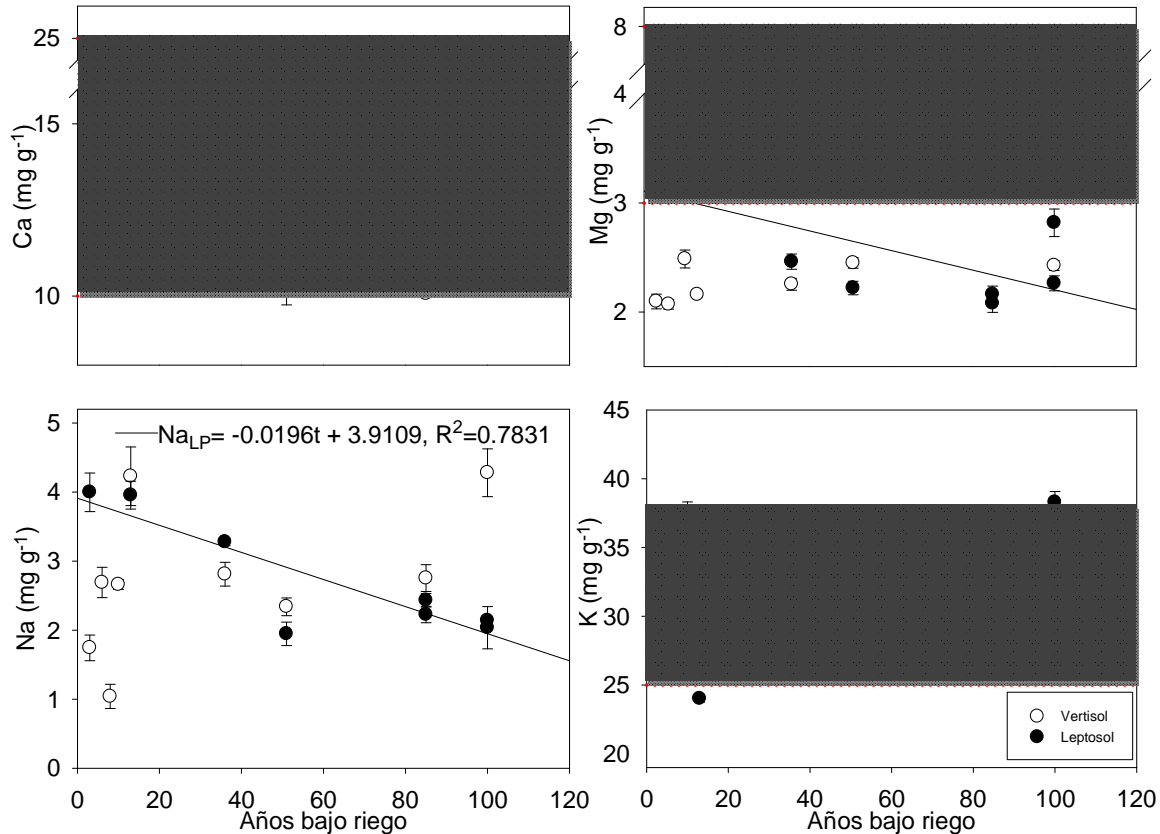


Figura 8. Variación de la concentración de Ca, Mg, Na y K en tejidos de alfalfa en función del tiempo bajo riego y del tipo de suelo y comparación con intervalos reportados como suficientes para este cultivo (sombreado) por Bergmann *et al.* (1986).

6.2 Contenido de Cd, Pb, Cu y Zn en muestras de alfalfa y maíz

6.2.1 Alfalfa

Al hacer la comparación entre la concentración de los metales pesados (Cd, Pb, Cu y Zn) en alfalfa en función del tiempo bajo riego y tipo de suelo (Figura 10), se observa una clara tendencia al aumento para todos estos metales. Este aumento se ajusta a una regresión lineal, los coeficientes de determinación son desde 0.48 a 0.87. El metal que mejor se ajusta a una regresión lineal es el Cd. Los valores de la pendiente para Cd, Cu y Zn en los VR son de 0.0015, 0.0315 y 0.0773 y para los LP de 0.0011, 0.0154 y 0.0610, estos valores son ligeramente mayores en los leptosoles, sin embargo las diferencias no son estadísticamente significativas.

La concentración de Zn en alfalfa está por debajo del nivel de suficiente, sin embargo en parcelas regadas por varias décadas la concentración se encuentra en niveles suficientes. Los niveles de Cd, Zn y Cu están dentro de la categoría de normal (Tabla 6), las concentraciones de Pb están por debajo de las concentraciones normales (Kabata-Pendias, 2000; Schwartz *et al.*, 2006).

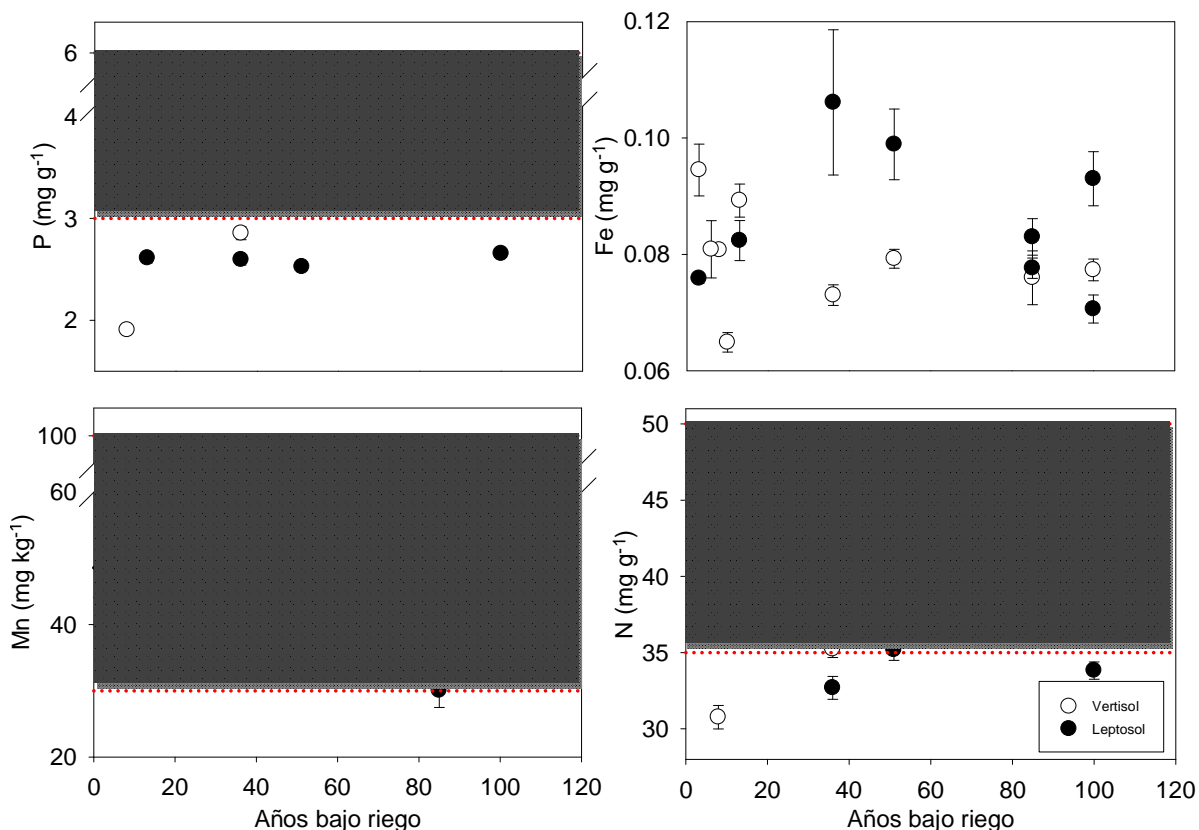


Figura 9. Variación de la concentración de P, Fe, Mn y N en tejidos de alfalfa en función del tiempo bajo riego y del tipo de suelo y comparación con los umbrales reportados como suficientes (sombreado) por Bergmann *et al.* (1986).

6.2.2 Grano de maíz

En la figura 11 se muestra la concentración de Cd, Cu y Zn en muestras de grano de maíz colectadas de parcelas en LP y VR en función del tiempo bajo riego. No se observan cambios en los contenidos de Cu y Zn en los dos tipos de suelo, al igual que Cd en vertisoles, pero para Cd en leptosoles se puede observar un incremento de la concentración en función del tiempo bajo riego (cabe aclarar que las concentraciones están por debajo del LC, sin embargo se decidió reportarlos ya

que se observa una tendencia con el tiempo bajo riego). Las concentraciones de Cd van de los 0.002 a 0.008 mg kg⁻¹, las de Cu de 1.0 a 2.9 mg kg⁻¹ y las de Zn de 12 a 23 mg kg⁻¹. Las concentraciones de Pb estuvieron por debajo del límite de cuantificación en todas las muestras analizadas. No existen diferencias en la acumulación de metales en cuanto al tipo de suelo. Las concentraciones de Zn están dentro de la categoría considerada como normal, Cu están dentro de la categoría de deficiente y la concentración de Cd está por debajo de lo que se considera normal (Tabla 6).

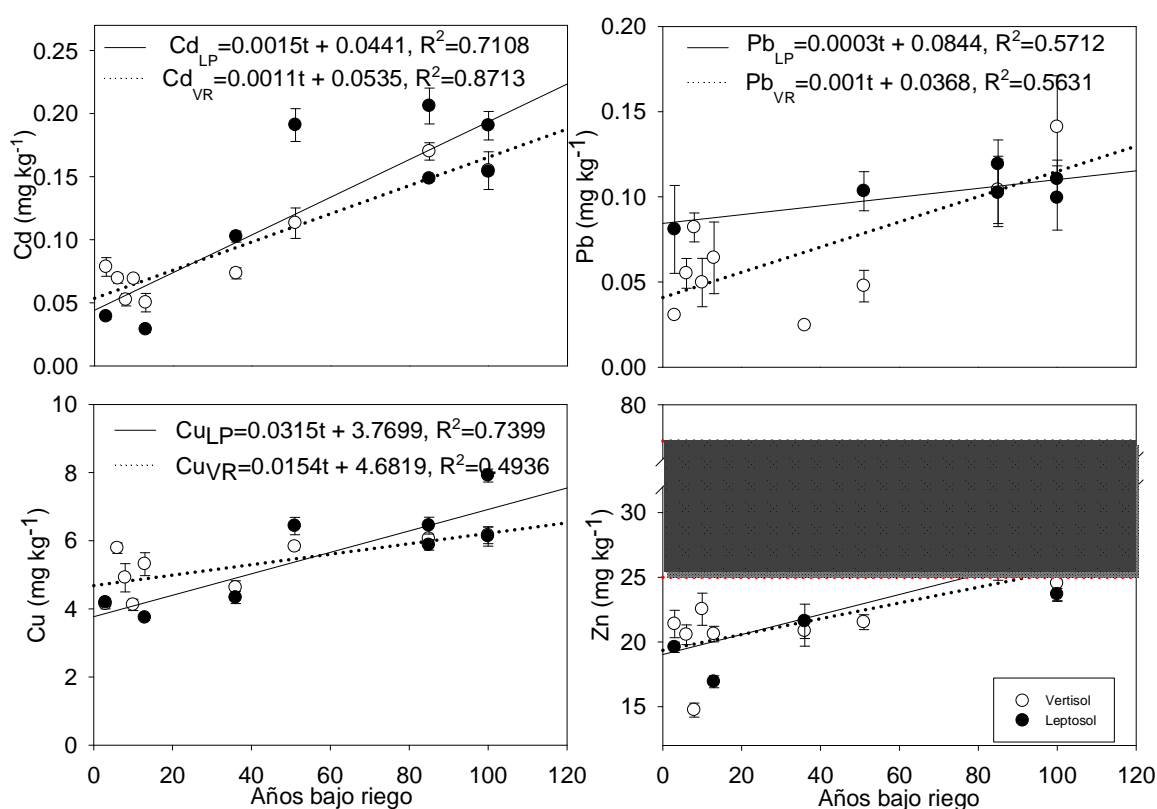


Figura 10. Variación de la concentración de Cd, Pb, Cu y Zn en cultivo de alfalfa en función del tiempo bajo riego y tipo de suelo y comparación con los umbrales reportados como suficientes (sombreado) por Bergmann *et al.*, 1986.

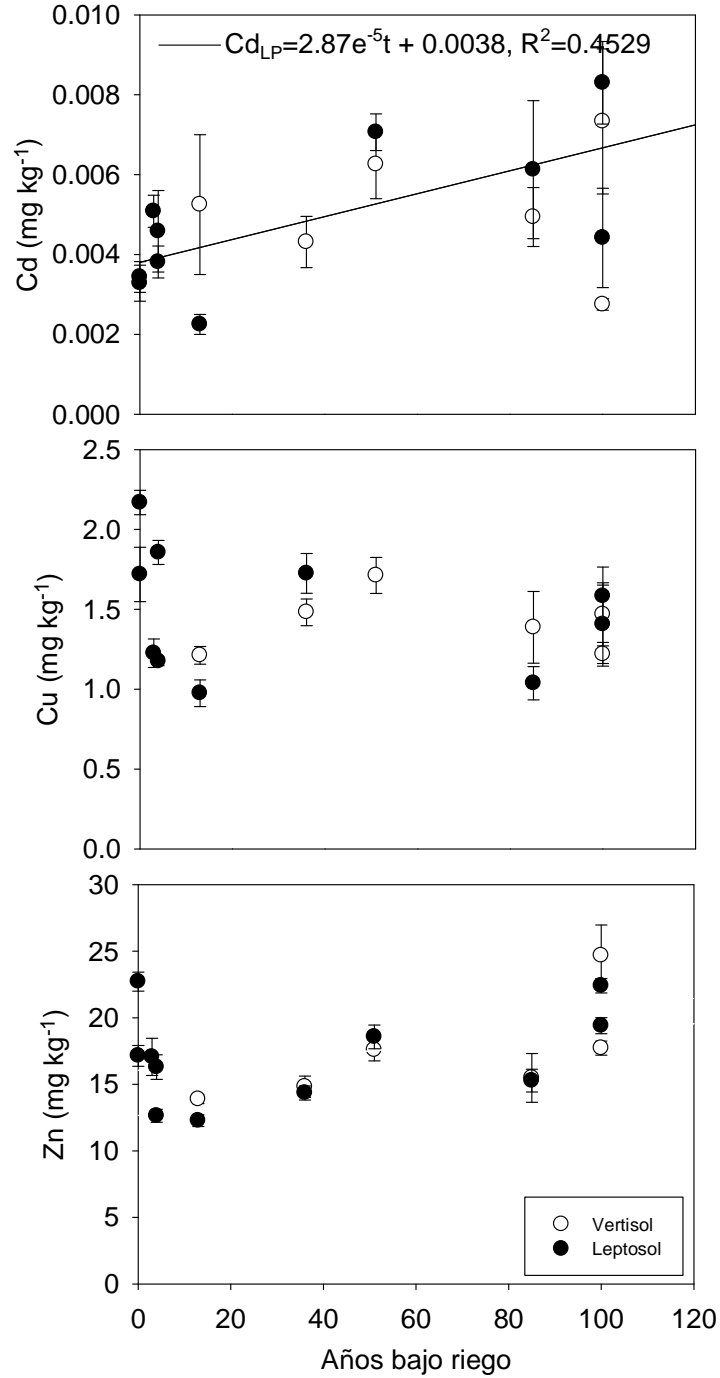


Figura 11. Variación de la concentración de Cd, Cu y Zn en grano de maíz en función del tiempo bajo riego y del tipo de suelo.

Tabla 6. Concentraciones típicas de metales pesados en plantas (Kabata-Pendias, 2000; Schwartz, *et al.*, 2006).

	Metal (mg kg ⁻¹)			
	Cd	Cu	Pb	Zn
Deficiente	-	<1-5	-	<10
Normal	0.05-2	3-30	0.5-10	10-150
Fitotóxico	5-700	20-100	30-300	>100

6.3 Metales extractables del suelo con nitrato de amonio

En la Figura 12 se muestra la variación de la concentración de Zn, Cu y Cd extractable con NH₄NO₃ 1M en función del tiempo bajo riego y del tipo de suelo. Las concentraciones de Pb estuvieron por debajo de los límites de cuantificación en todos los extractos. Los otros tres metales pesados muestran una clara tendencia de incremento de la concentración en función del tiempo bajo riego y en los dos tipos de suelo (nivel de significancia $\alpha=0.05$). Los coeficientes de determinación en los vertisoles van de 0.4857 a 0.9204 y en los leptosoles de 0.4525 a 0.7691. Las pendientes de las rectas ajustadas son ligeramente mayores en los leptosoles, sin embargo no son estadísticamente significativas. Las concentraciones de Cd, Cu y Zn encontradas en este estudio son menores a las que reporta Kabata-Pendias (2004) y Schöning y Brümmer (2008), para diversos tipos de suelos.

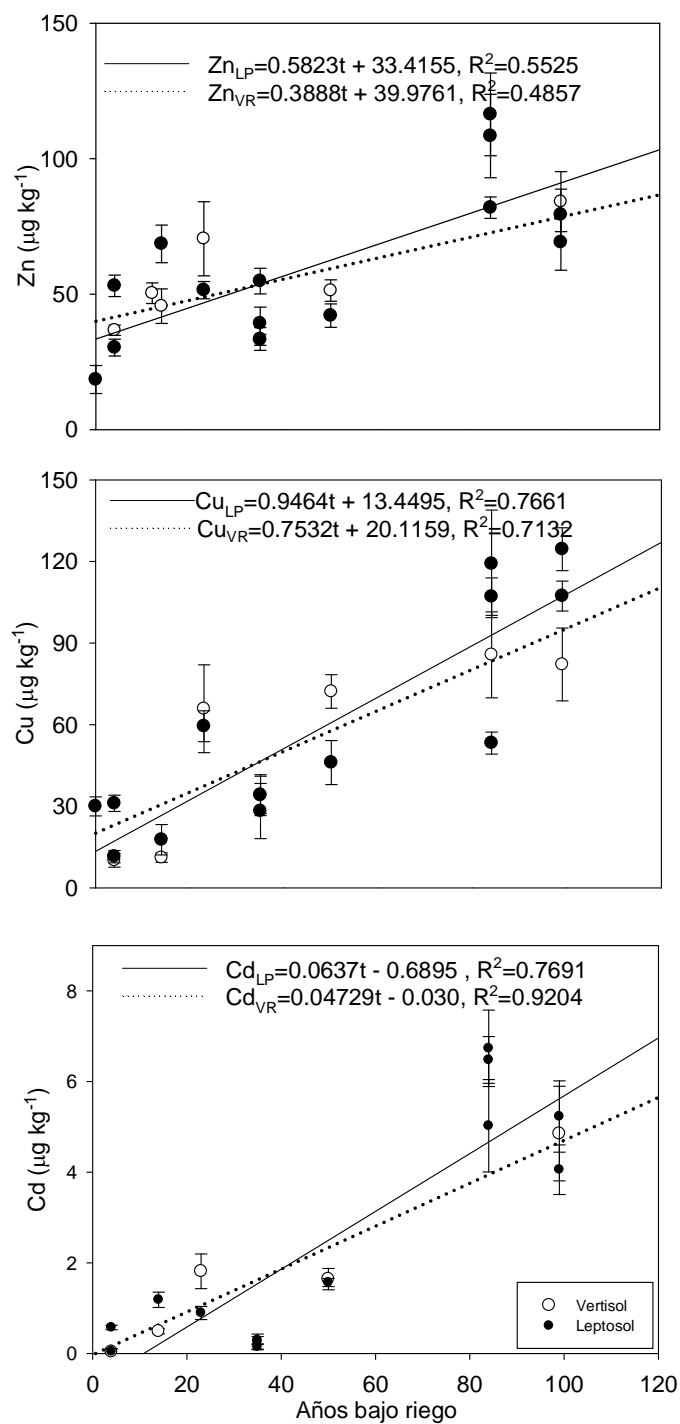


Figura 12. Variación de la concentración de Zn, Cu y Cd extractable con NH_4NO_3 1M del suelo en función del tiempo bajo riego y el tipo de suelo.

6.4 Variación de la concentración de nutrientes y sodio en muestras de alfalfa entre los muestreos realizados en 1990 y 2011.

En la Figura 13 se muestra la concentración de Ca, Mg, Na, K y N medida en los muestreos realizados en 1990 y en 2011 en las mismas parcelas, ordenadas según su historial de riego de menor a mayor. De acuerdo a la prueba t-Student las concentraciones de Ca, Mg, Na y K no muestran cambios, las medias en 1990 eran de 11.57 ± 0.65 , 2.92 ± 0.34 , 3.58 ± 0.49 , 29.9 ± 1.3 y 42.3 ± 2 mg g⁻¹, y en el 2011 de 12.52 ± 0.77 , 2.56 ± 0.16 , 2.84 ± 0.36 , 31.9 ± 1.9 y 36.8 ± 1.3 mg g⁻¹, respectivamente. Hubo una disminución en la concentración de P y Fe en 2011 respecto a 1990: el valor de las medias en 1990 era de 3.92 ± 0.18 y 0.19 ± 0.04 respectivamente, mientras que en el 2011 son de 3.18 ± 0.2 y 0.083 ± 0.007 (Figura 14).

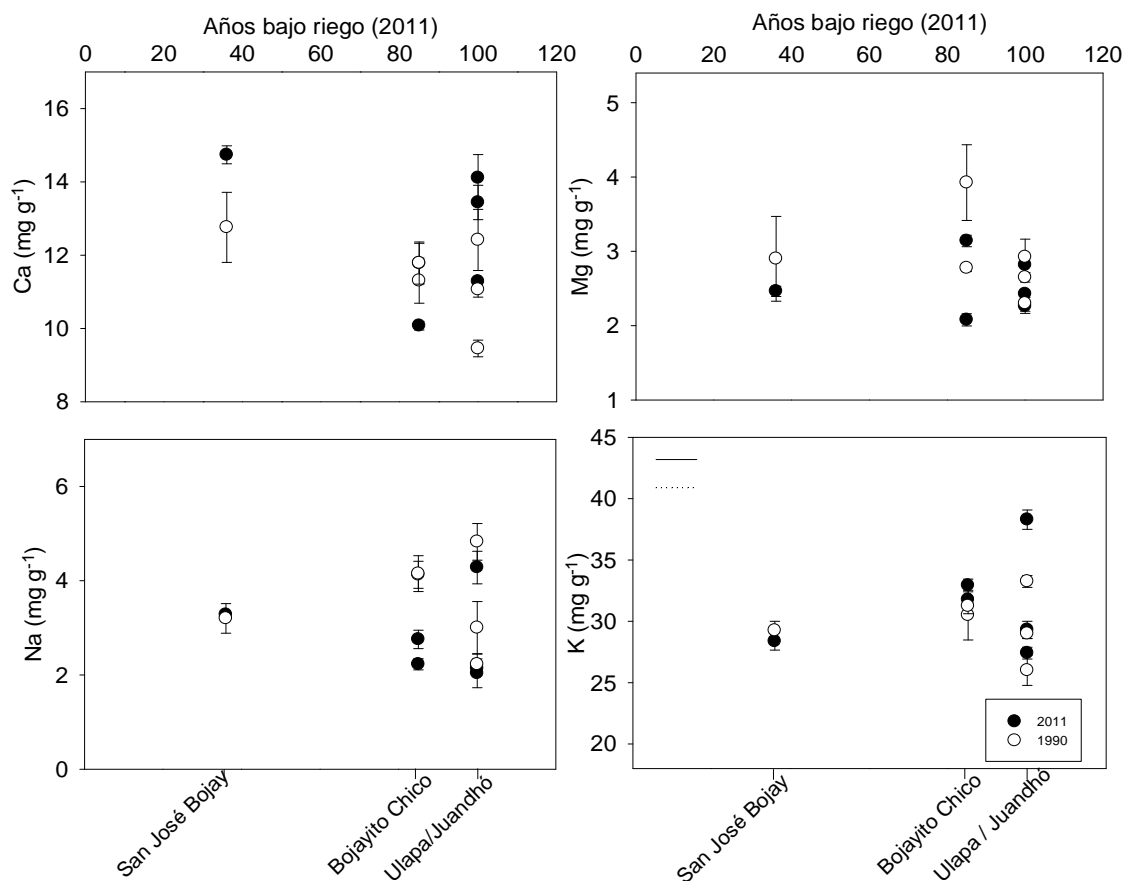


Figura 13. Comparación de la concentración de Ca, Mg, Na y K en tejidos de alfalfa en los muestreos realizados en 1990 y en 2011 en las mismas parcelas.

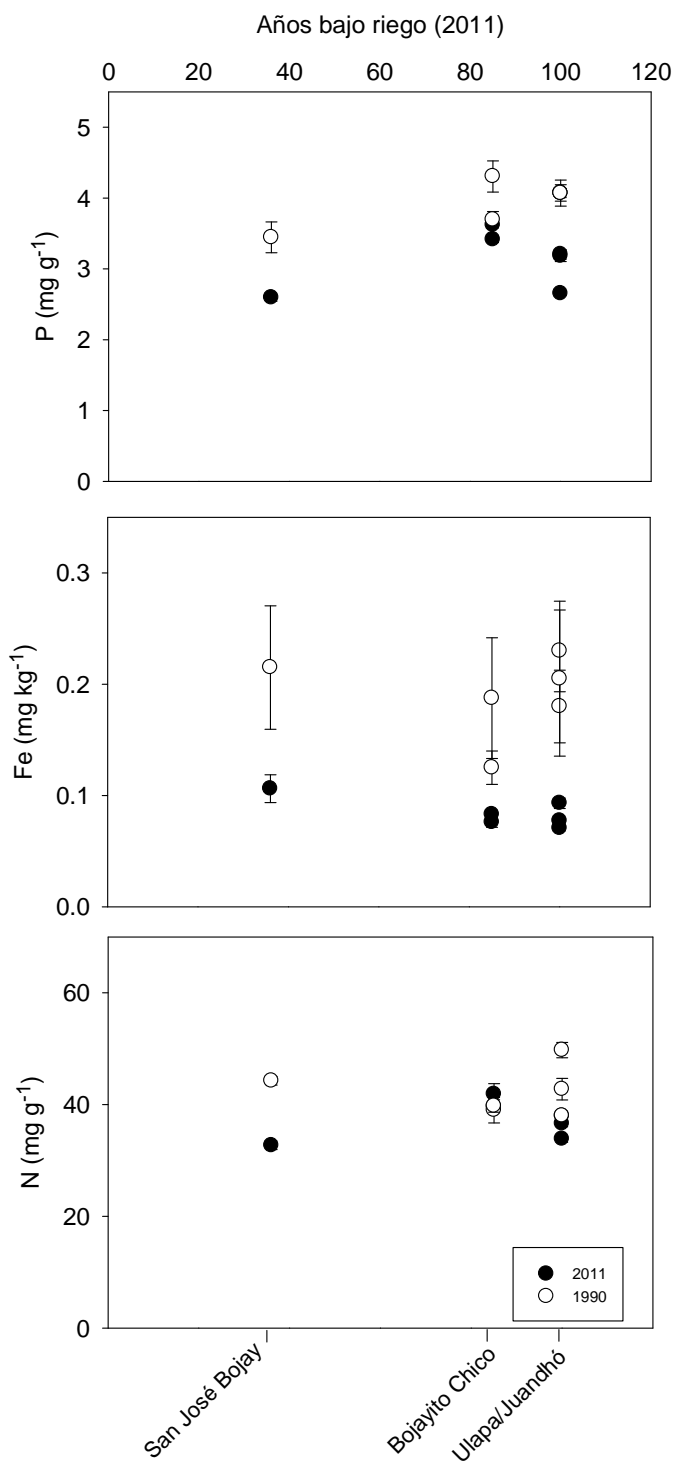


Figura 14. Comparación de la concentración de P, Fe y N en tejidos de alfalfa en los muestreos realizados en 1990 y en 2011 en las mismas parcelas.

6.5 Variación de las concentraciones de Cd, Pb, Cu y Zn en muestras de alfalfa y maíz entre 1990 y 2011

6.5.1 Alfalfa

En la figura 15 se muestra la concentración de los metales pesados en alfalfa medidos en 1990 y 2011 en las mismas parcelas, las cuales se ordenaron de acuerdo a su historial de riego de menor a mayor. Se observa una disminución de concentración de Pb y Zn en 2011 respecto a 1990, los valores de las medias en 1990 eran de 0.266 ± 0.039 y 33.5 ± 1.8 y en el 2011 de 0.112 ± 0.02 y 25.1 ± 1.1 , respectivamente. La concentración media de Cd aumentó de 0.12 ± 0.017 en 1990 a 0.164 ± 0.016 en 2010. La concentración de Cu se mantuvo constante en este periodo de tiempo.

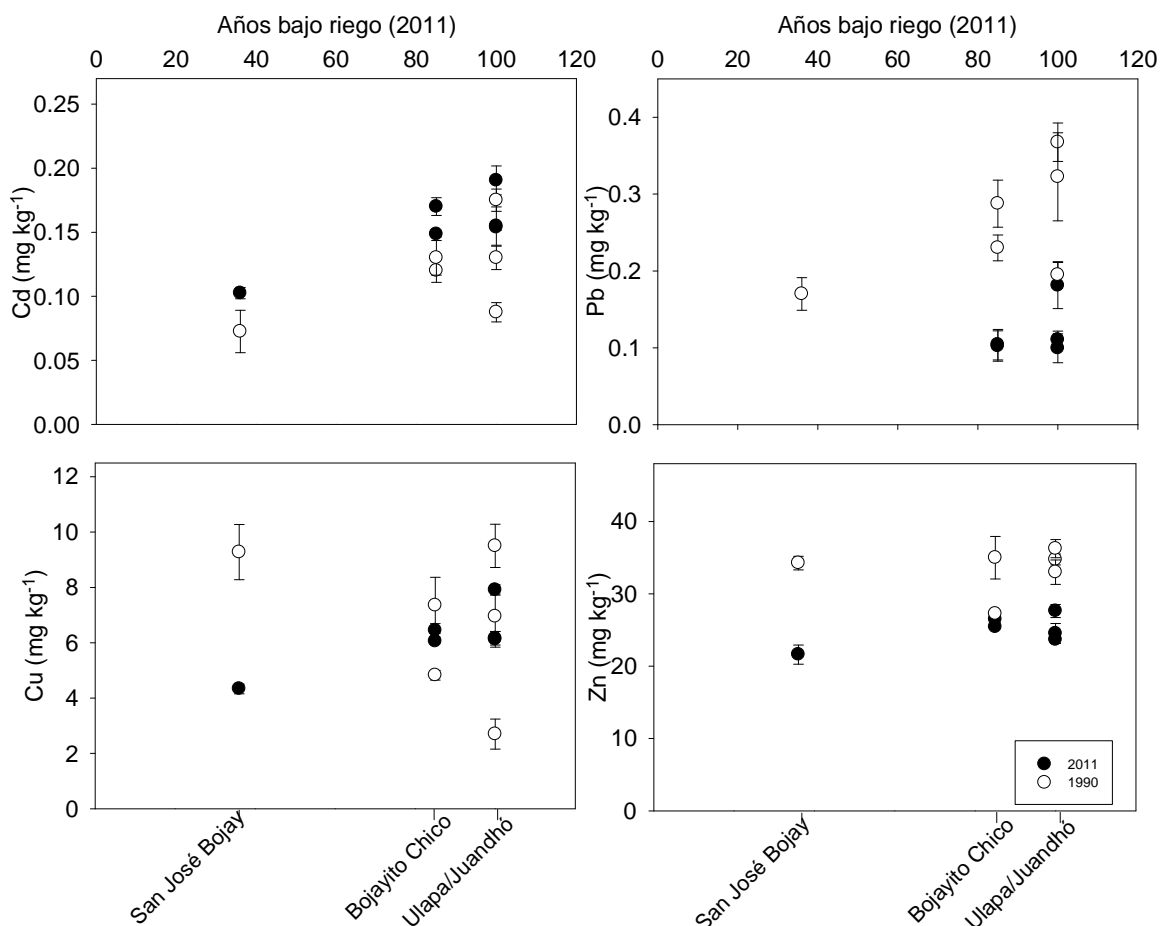


Figura 15. Comparación de la concentración de Cd, Pb, Cu y Zn en tejidos de alfalfa en los muestreos realizados en 1990 y 2011 en las mismas parcelas.

6.5.2 Maíz

En el grano de maíz los contenidos de Cd y Zn medidos en 2011 son menores que los medidos en 1990. Las medias en 1990 eran de $0.228 \pm 0.00058 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cd y $219.2 \pm 1.8 \text{ mg kg}^{-1}$ en Zn y en 2011 $0.0061 \pm 0.0012 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd y $17.6 \pm 1.1 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn (Figura 16). Los contenidos de Cu no muestran diferencias significativas entre ambos muestreos.

6.6 Variación de la concentración de Zn extractable con NH_4NO_3 entre 1990 y 2011

De acuerdo al análisis estadístico, no se encontraron diferencias en la concentración de los metales pesados Cd, Cu y Zn extraídos del suelo con NH_4NO_3 entre 1990 y 2011 (Figura 17). La concentración en 1990 era de $5.6 \pm 1.5 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, $115 \pm 20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ y $92 \pm 23 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, y en el 2011 de $5.2 \pm 1.6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, $101 \pm 15 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ y $107 \pm 23 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente.

6.7 Factores de transferencia suelo-planta para los metales pesados estudiados.

6.7.1 Alfalfa

En la Figura 18 se muestran los factores de transferencia (FT) de Cd, Pb, Cu y Zn en función del tiempo bajo riego. Para Cd, Cu y Zn el factor de transferencia es mayor a menor tiempo bajo riego y disminuye conforme aumenta el tiempo bajo riego, lo cual indica que la alfalfa absorbe más metal en las parcelas que se incorporaron recientemente al riego, que en aquellas que ya llevan décadas regándose. Esto ocurre pesar de que la concentración tanto total como extractable de los metales en el suelo aumenta con el tiempo. Para el Pb el factor de transferencia se mantiene constante a lo largo del tiempo bajo riego. Para Cd, Cu y Zn no hay diferencias significativas entre vertisoles y leptosoles. El factor de transferencia suelo-planta de plomo es ligeramente mayor en los leptosoles que en los vertisoles ($\alpha=0.05$).

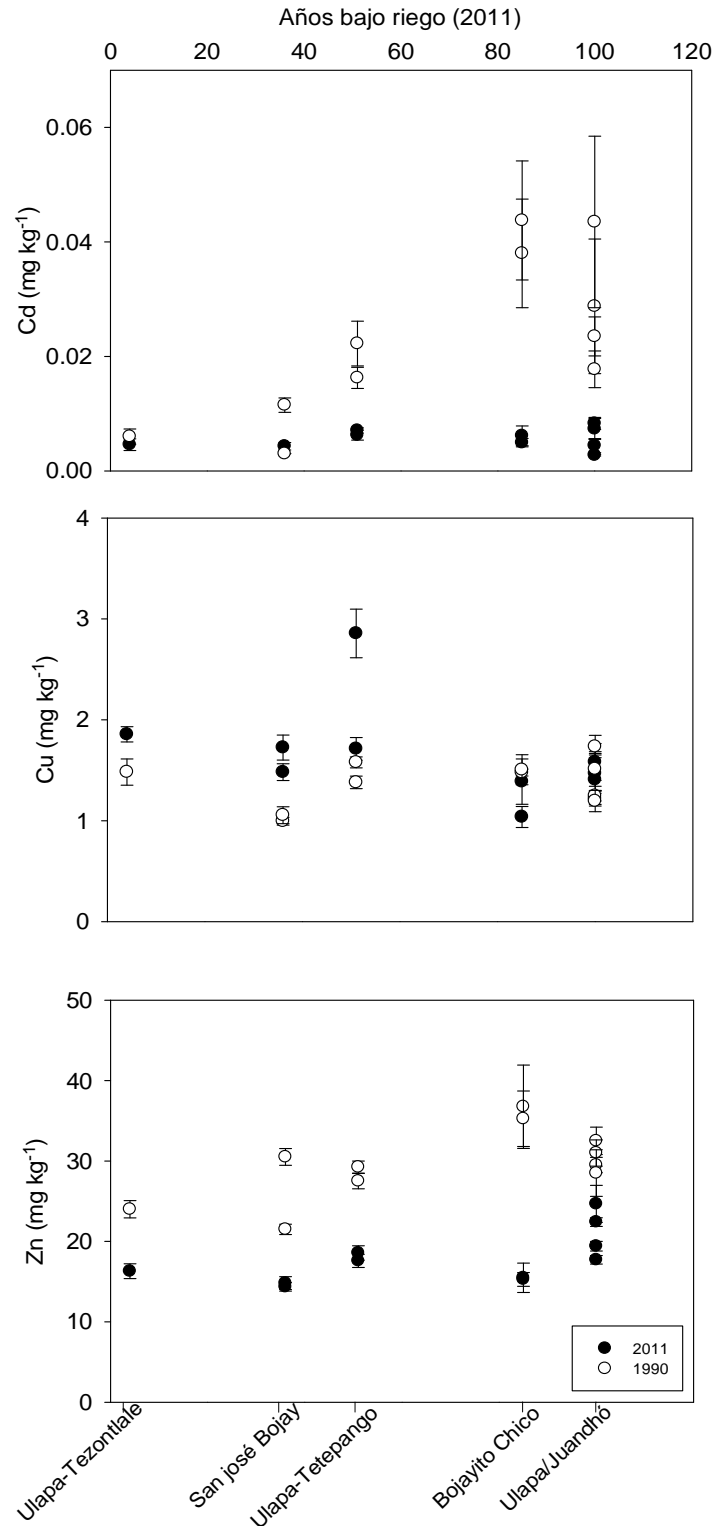


Figura 16. Comparación de la concentración de Cd, Cu y Zn en grano de maíz muestreado en 1990 y 2011 en las mismas parcelas.

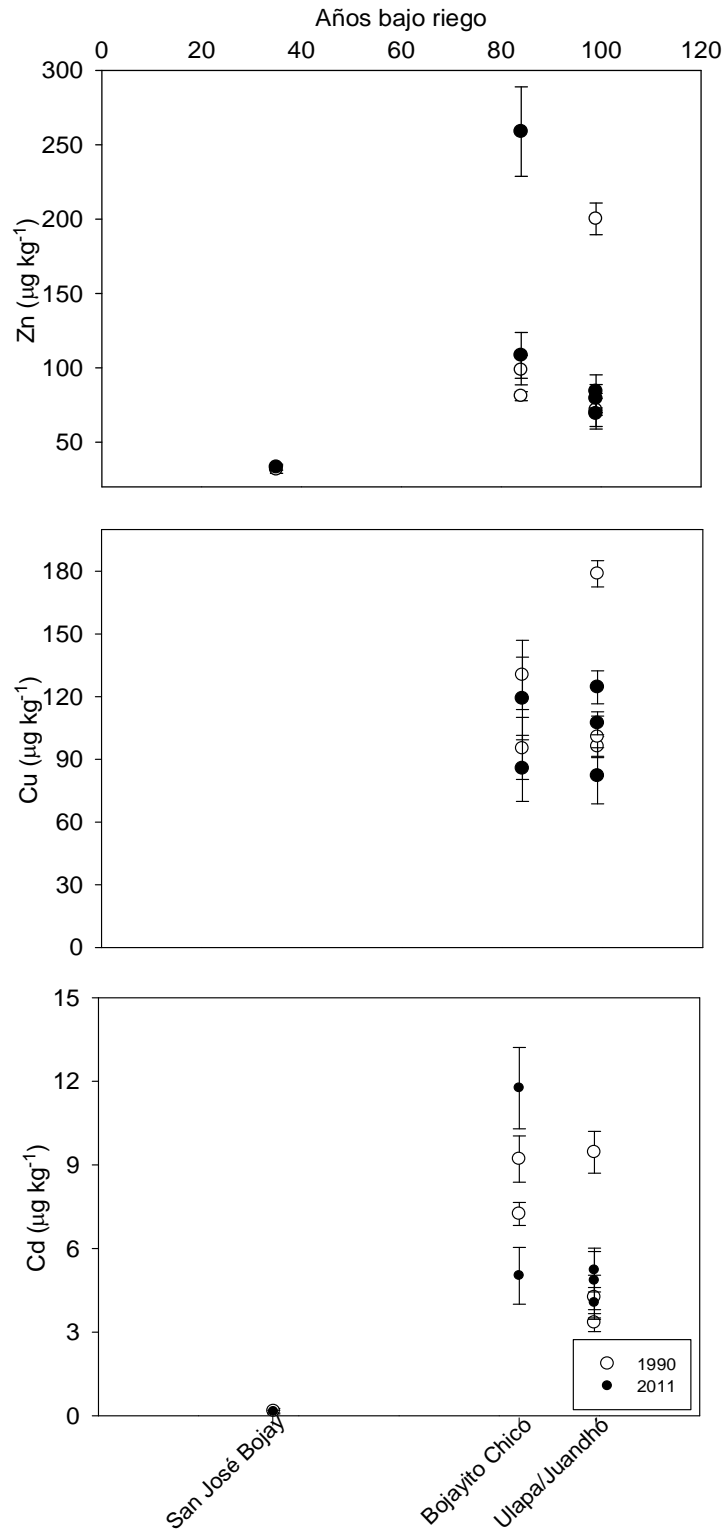


Figura 17. Comparación de la concentración de Zn, Cu y Cd extractable con NH₄NO₃ en muestras de suelo colectadas en 1990 y 2011 en las mismas parcelas.

6.7.2 Maíz

En la Figura 19 se muestra el factor de transferencia de Cd, Cu y Zn en grano de maíz en función del tiempo bajo riego. Al igual que para alfalfa, el FT muestra una tendencia a disminuir en función del tiempo bajo riego para los tres metales (Cd, Cu y Zn), con niveles de significancia de 95 y 90%, respectivamente. El FT de Cu y Zn es mayor en los leptosoles que en los vertisoles. El de Cd no muestra una diferencia significativa entre los dos tipos de suelo.

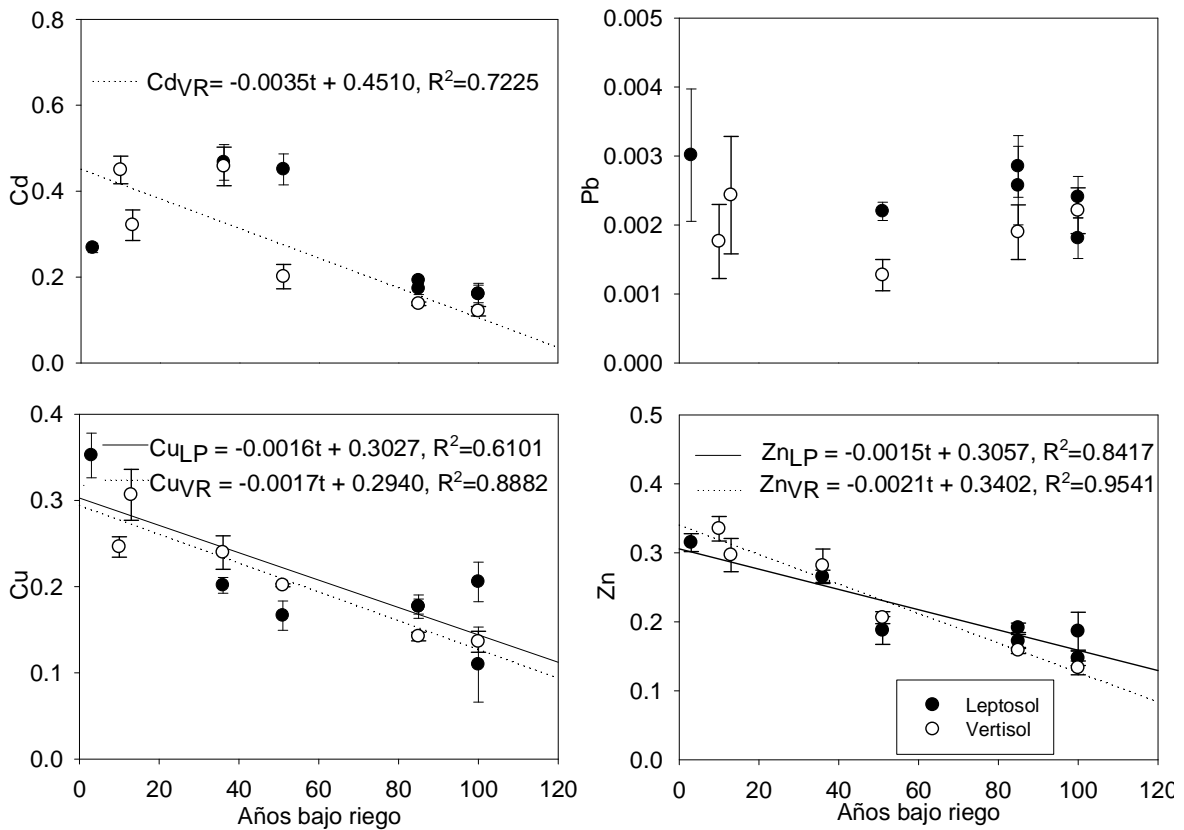


Figura 18. Factores de transferencia de Cd, Pb, Cu y Zn del suelo a tejidos de alfalfa en función del tiempo bajo riego y del tipo de suelo. FT= concentración en alfalfa/concentración en suelo.

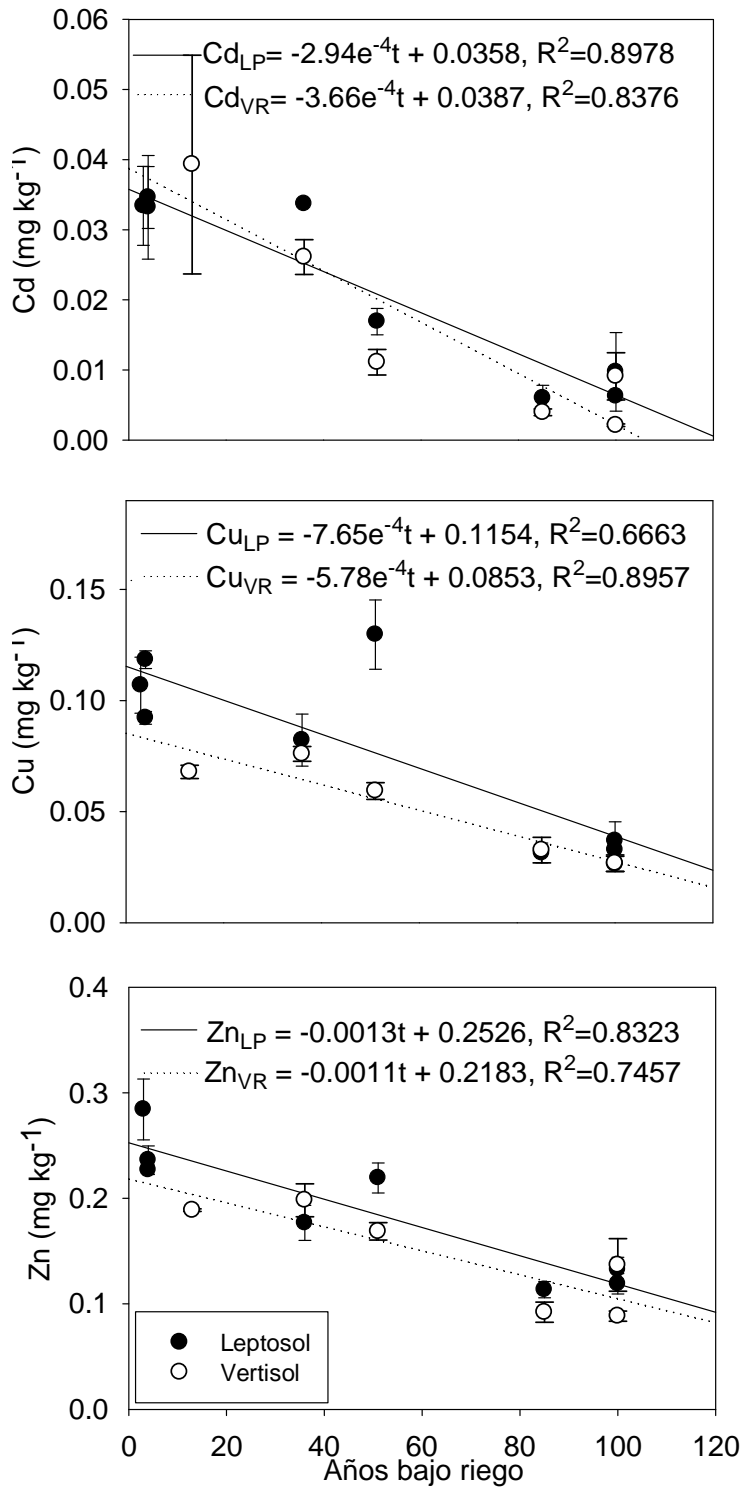


Figura 19. Factores de transferencia de Cd, Cu y Zn del suelo a granos de maíz en función del tiempo bajo riego y del tipo de suelo. FT= concentración en grano de maíz/concentración en suelo.

6.8 Rendimiento del maíz

En la Figura 20 se muestran tanto los rendimientos totales como de mazorca en función del tiempo bajo riego. Se observa un incremento del rendimiento total y de mazorca en leptosoles en función del tiempo bajo riego, que se ajusta a una función exponencial con un máximo de exponente sencillo de dos parámetros. Para el rendimiento total y el rendimiento de mazorca en VR no hay cambio en función del tiempo bajo riego ($\alpha=0.05$). No hay diferencias significativas de rendimiento en cuanto al tipo de suelo.

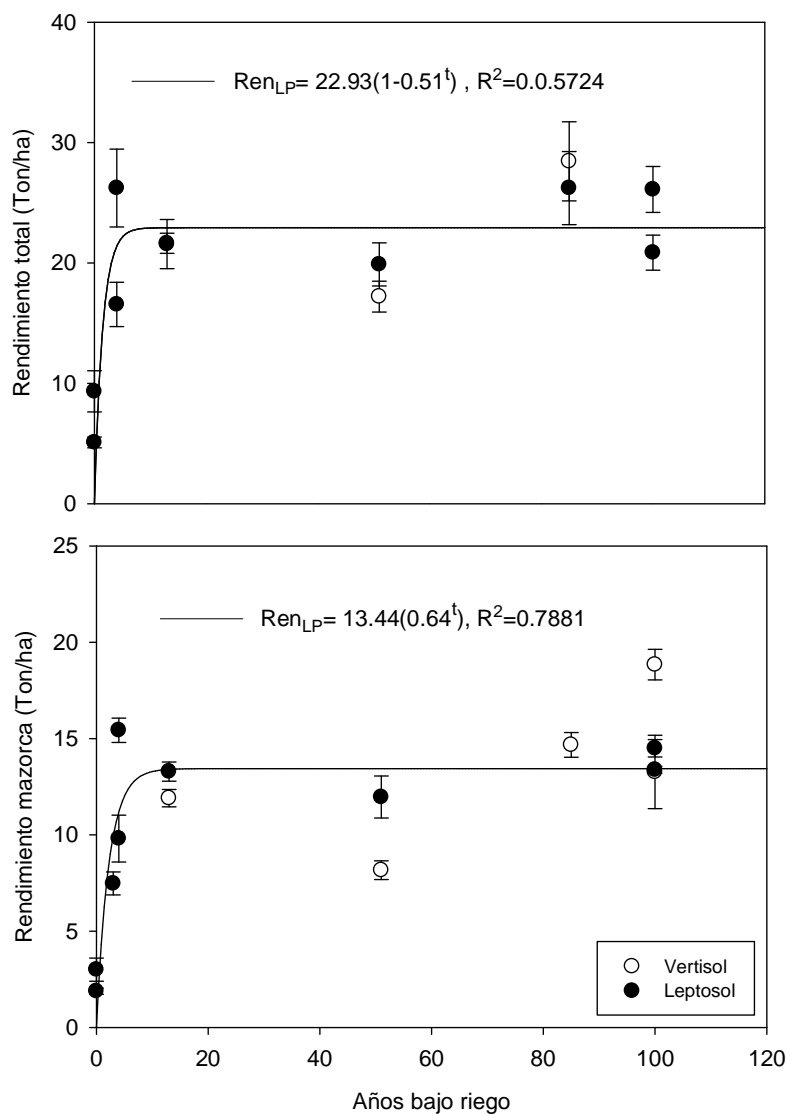


Figura 20. Rendimiento total y rendimiento de mazorca en función del tiempo bajo riego.

6.9 Balance entradas-salidas

Para el cálculo del balance de masa se tomaron en cuenta los siguientes rubros: a) cantidad de metal incorporada por el agua de riego, que se calculó multiplicando la concentración del metal en el agua de riego, ya sea en 1990 o en 2011 (Tabla 7) por el volumen de agua aplicado anualmente a la parcela), y b) la cantidad del metal extraído por los cultivos anualmente, calculada a partir de la concentración de metal en el cultivo multiplicada por el rendimiento en masa seca (Tabla 8 y 9).

Tabla 7. Concentración de metales pesados en el agua de los canales de riego.

Metal	Concentración 1990 ^a	Concentración 2011 ^b
	----- mg/L -----	
Cd	< 0.005	< 0.005
Pb	0.09 ± 0.006	0.017 ± 0.002
Cu	0.113 ± 0.007	0.041 ± 0.007
Zn	0.333 ± 0.055	0.217 ± 0.038

^a Datos tomados de Siebe, 1994a.

^b Datos no publicados del Laboratorio de Edafología Ambiental del Instituto de Geología.

En las Figuras 21 y 22 se muestran los datos de balance de masas calculado para los metales Cu, Zn y Pb. tomando en cuenta la concentración de metales en los canales de riego medidos en 1990 (Figura 22), o bien en 2011 (Figura 21), los datos completos se muestran en el Anexo V. En ambas figuras el valor del balance para Cu y Zn es positivo, es decir, entra más de lo que se extrae a través de los cultivos, y es mayor para Zn, seguido por Cu y Pb. Sin embargo, disminuye a medida que el tiempo bajo riego aumenta, tanto en suelos de tipo vertisol como en leptosol. Para plomo esta tendencia solo se puede observar en el suelo del tipo leptosol, en vertisoles no hay una tendencia estadísticamente significativa.

El balance no se puede calcular para Cd, dado que las concentraciones de este elemento en el agua de riego se encuentran por debajo del límite de

cuantificación. La diferencia entre entradas y salidas para Cu y Zn es menor en vertisoles en comparación con los leptosoles. Para Pb no se observan tendencias significativas. Dado que las concentraciones de los tres metales medidas en el agua de riego son menores en 2011 que en 1990, la diferencia entre entradas y salidas es menor en 2011 que en 1990.

Tabla 8. Rendimiento de alfalfa para los sitios considerados para el balance (Venegas, Tesis licenciatura en proceso).

Localidad	Suelo	Años riego	Rendimiento (ton ha ⁻¹)
San José	LP	13	21
Bojayito	LP	85	21
Ulapa-	LP	6	21
Juandhó	LP	100	21
Ulapa-	LP	51	21
Bojayito	LP	85	21
Ulapa	LP	100	21
San José	LP	36	21
Ajacuba	VR	3	30
Santiago	VR	6	30
San jose	VR	13	30
Ulapa	VR	100	30
Bojayito	VR	85	30
Tlaxcoapan	VR	10	30
Ulapa	VR	51	30
Vicente	VR	8	30
San José	VR	36	30

Tabla 9. Rendimiento de mazorca (Maz) y zacate (Zac) en parcelas del Valle del Mezquital.

Localidad	Suelo	Años riego	Maz (ton ha ⁻¹)	Zac
Ulapa	LP	100	13	7
Juandhó	LP	100	14	12
Ulapa-	LP	3	7	6
Ulapa-	LP	4	10	7
Ulapa-	LP	4	15	11
Ulapa-	LP	51	12	8
El Tigre	LP	0	3.0	6
El tigre	LP	0	1.9	3
San Jose	LP	13	13	8
Ulapa-	VR	51	8	9
San Jose	VR	13	12	10
Bojayito Chico	VR	85	15	14
Juandhó	VR	100	13	-----
Ulapa	VR	100	19	-----

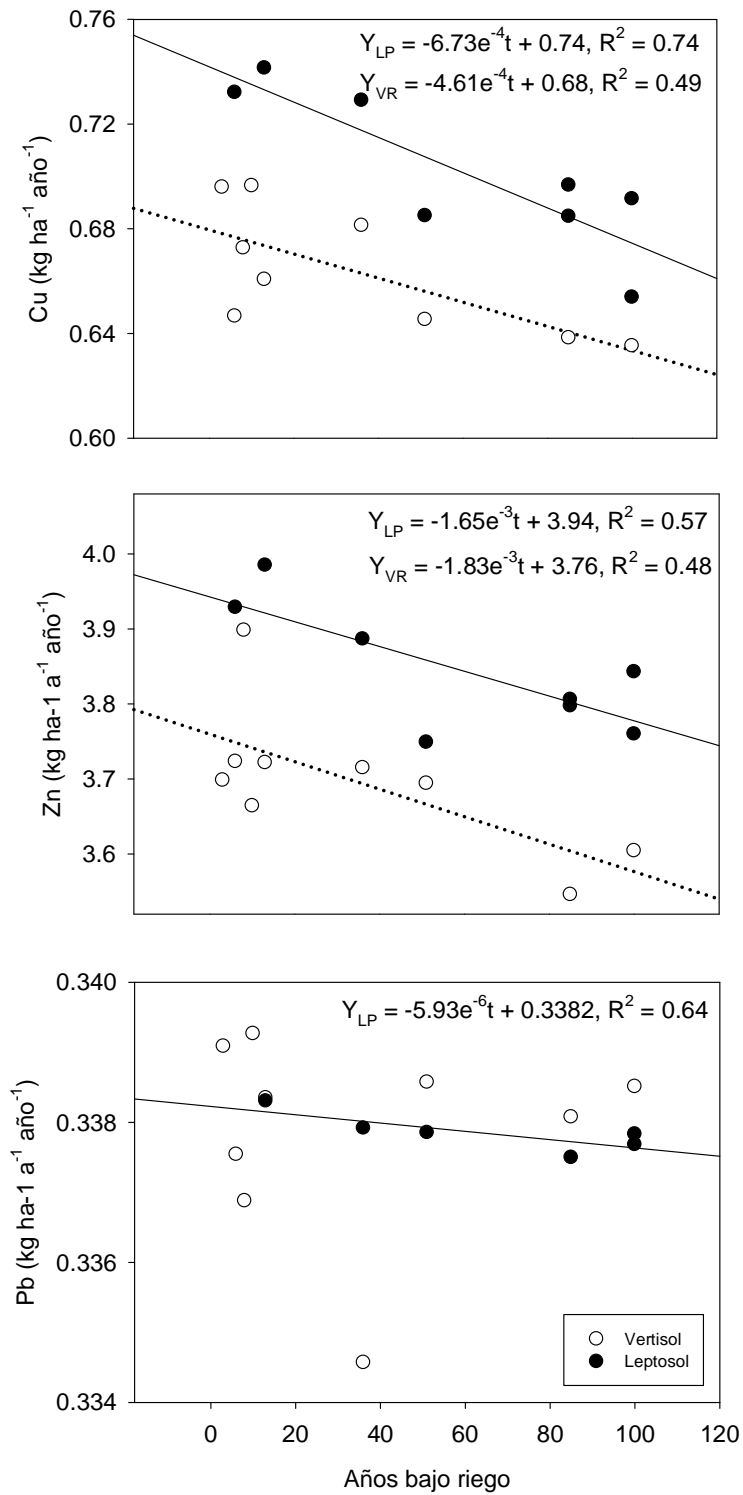


Figura 21. Balance (entradas-salidas) de Cu, Zn y Pb graficados en función del tiempo bajo riego, para alfalfa tomando en cuenta la concentración de metales en agua medidos en 2011.

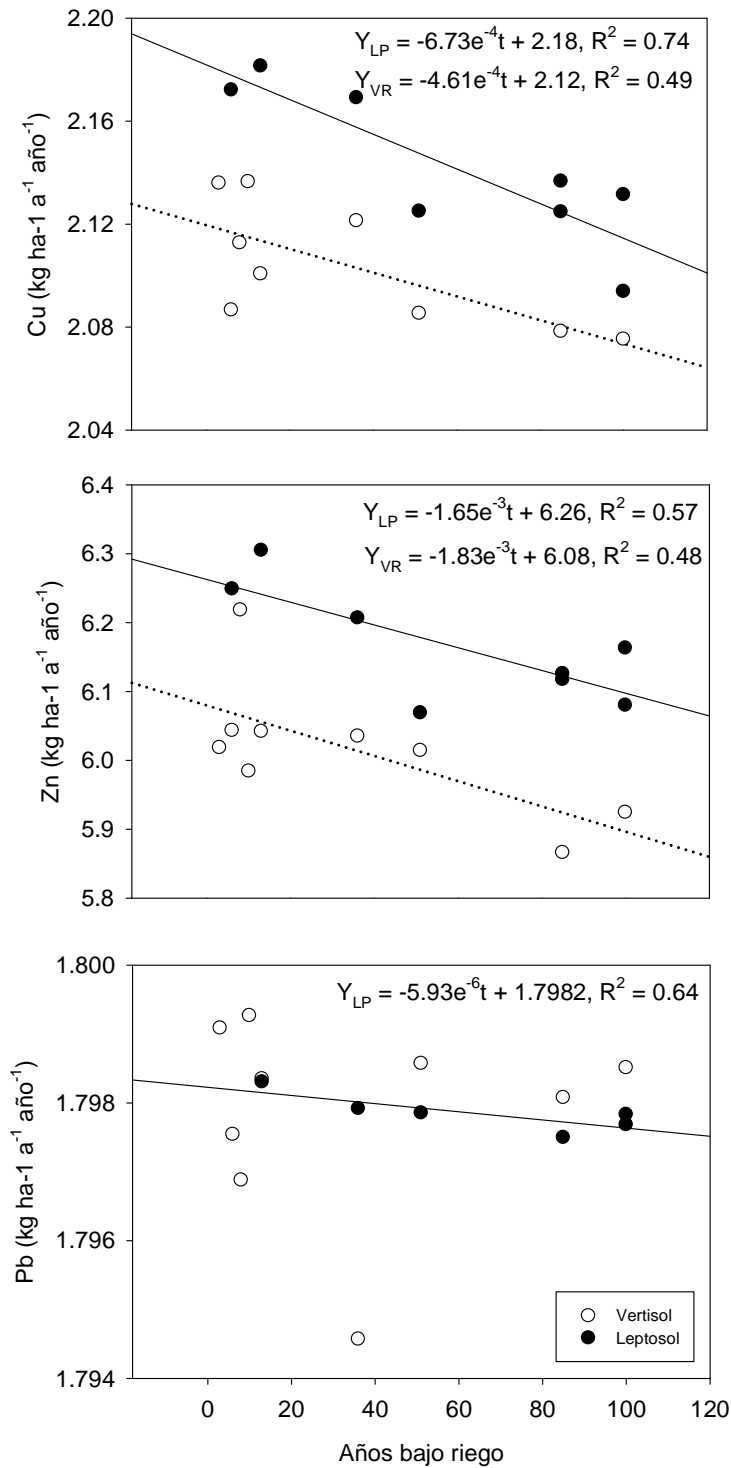


Figura 22. Balance (entradas-salidas) de Cu, Zn y Pb graficados en función del tiempo bajo riego, para alfalfa tomando en cuenta la concentración de metales en agua medidos en 1990.

En las Figuras 24 y 23 se muestran los balances en el cultivo de maíz de los metales Cu y Zn, calculados con las concentraciones medidas en el agua de riego en 1990 y en 2011, respectivamente. En ambas figuras se observa una disminución del valor del balance en función del tiempo bajo riego para los dos metales. Nuevamente la diferencia entre entradas y salidas es menor si se calcula con las concentraciones medidas en el agua de riego en 2011, que con las medidas en 1990. Los datos se muestran en el anexo VI.

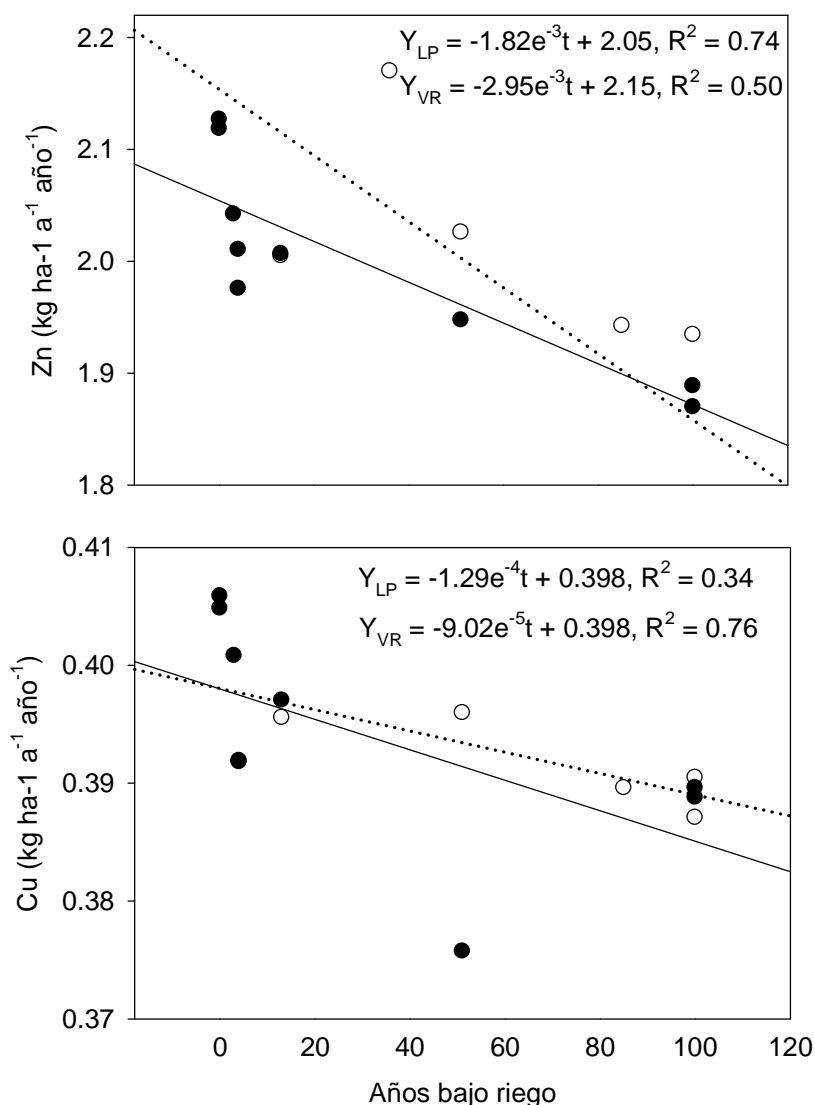


Figura 23. Balance (entradas-salidas) de Cu, Zn y Pb graficados en función del tiempo bajo riego, para cultivo de maíz tomando en cuenta la concentración de metales en agua medidos en 2011.

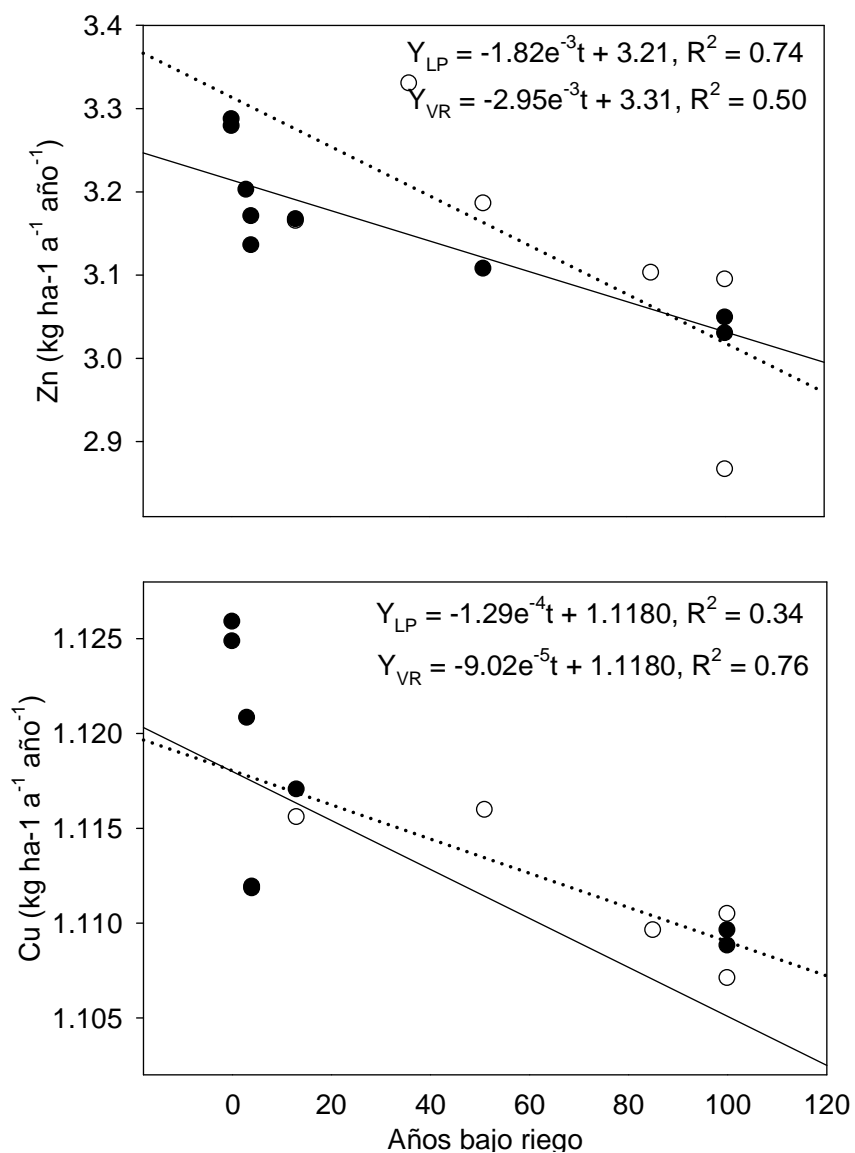


Figura 24. Balance (entradas-salidas) de Cu y Zn graficados en función del tiempo bajo riego, tomando en cuenta la concentración de metales en agua medidos en 1990.

Para hacer el cálculo del balance de masa solo se consideró el metal extraído por el grano de maíz y no fue considerado lo que extrae el zacate, por lo tanto en el balance se estarían subestimando las salidas. Como podemos ver en la Tabla 10, la cantidad de metal extraída por el zacate es aproximadamente la misma cantidad que extrae el grano. Con lo cual en el balance solo estaríamos considerando el 50% del metal que absorbe el cultivo de maíz.

Tabla 10. Cu extraído por el grano de maíz y por el zacate.

Localidad	Tipo suelo	años riego	Cu extraído mazorca	Cu extraído zacate		Cu total
				----- kg -----	-----	
Ulapa	LP	100	0.021	0.018		0.039
Juandhó	LP	100	0.020	0.036		0.056
Ulapa-Tezontlale	LP	4	0.018	0.024		0.042
Ulapa-Tetepango	LP	51	0.034	0.031		0.066
El Tigre	LP	0	0.005	0.013		0.018
Ulapa-Tetepango	VR	51	0.014	0.016		0.030

6.10 Factores determinantes de la absorción de los metales por los cultivos

6.10.1 Alfalfa

Para determinar qué factores del suelo determinan la absorción de los metales por los cultivos se hizo una regresión lineal por pasos. Las variables que se tomaron en cuenta fueron pH, carbono total y orgánico, nitrógeno total, concentración de metal extractable con NH_4NO_3 , concentración de metal total extraído con agua regia, Fe y Mn extraído con oxalato de amonio y el porcentaje de arcilla. Los datos de carbono total y orgánico se tomaron de Chapela (2011), mientras que los de Fe y Mn extraído con oxalato de amonio y el porcentaje de arcilla se tomaron de Siebe (1994a).

Las variables del suelo que mejor explican la concentración de Cu en la planta son el Cu extraído con NH_4NO_3 , el Fe extraído con oxalato de amonio y el porcentaje de arcilla. Estas variables explican el 69, 27 y 4% de la varianza total, respectivamente, y todas mostraron una correlación positiva con el contenido de Cu en planta. Para Zn en alfalfa fueron el pH, el contenido de Zn total y el Mn extractable con oxalato, que explican el 55, 38 y 15% de la varianza total, respectivamente. El Mn extractable y el pH mostraron una correlación negativa, mientras que el contenido de Zn total en el suelo se correlacionó positivamente con el contenido de Zn en la planta. El contenido de Cd en alfalfa se explica por medio del Cd total en suelo, el Mn extractable con oxalato, el pH y el nitrógeno

total las cuales explican el 45, 10, 33, y 13% de la varianza total, respectivamente. De éstas, sólo el Cd total en suelo se correlacionó en forma positiva con el Cd en la planta, mientras que las otras tres variables mostraron una correlación negativa. El Pb en la planta está relacionado con el Pb total en el suelo, el Mn y Fe extractables con oxalato y el carbono orgánico, que explican el 55, 17, 6 y 22%, respectivamente. De éstas, el Pb total en suelo y el contenido de carbón orgánico mostraron una correlación positiva, mientras el Mn y Fe extractable con oxalato mostraron una correlación negativa.

A continuación se presentan las ecuaciones de las regresiones respectivas y los coeficientes de determinación:

$$\text{Cu} = 0.0196(\text{Cu}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}) + 1.3605(\text{Fe}_{\text{oxa}}) + 0.0407(\text{Arcilla}) + 4.2985 \quad R^2=0.8501$$

$$\text{Zn} = -5.09(\text{pH}) + 0.018(\text{Zn}_{\text{tot}}) - 0.015(\text{Mn}_{\text{oxa}}) + 65.52 \quad R^2=0.7646$$

$$\text{Cd} = 0.102(\text{Cd}_{\text{tot}}) - 2.49e^{-4}(\text{Mn}_{\text{oxa}}) - 0.087(\text{pH}) - 0.848(\text{N}_{\text{tot}}) + 0.973 \quad R^2=0.9054$$

$$\text{Pb} = 0.002(\text{Pb}_{\text{tot}}) - 1.67e^{-4}(\text{Mn}_{\text{oxa}}) - 2.79e^{-2}(\text{Fe}_{\text{oxa}}) + 4.54e^{-2}(\text{C}_{\text{org}}) + 1.25e^{-2} \\ R^2=0.8996$$

6.10.2 Maíz

En grano de maíz las variables que mejor explican las concentraciones de metales pesados, en Cd son el carbono orgánico, el Cd extractable con NH_4NO_3 y el porcentaje de arcilla, que explican el 29, 14 y 57% de la varianza total respectivamente. El carbono orgánico y el porcentaje de arcilla mostraron una correlación negativa, mientras que el Cd extractable con NH_4NO_3 se correlacionó negativamente con el contenido de Cd en el grano de maíz. El Cu en grano de maíz se correlaciona positivamente con el Mn extractable con oxalato y de forma negativa con el contenido de arcilla y Cu extraído con NH_4NO_3 que explican el 16, 71 y 13% de la varianza total. El Zn en grano de maíz se correlaciona con el Zn total y el contenido de arcilla que explican el 94 y 6 de la varianza total. El Zn extraído con NH_4NO_3 se correlacionó positivamente mientras que el porcentaje de arcilla de forma negativa con el contenido de Zn en el grano de maíz. A

continuación se presentan las ecuaciones de las regresiones respectivas y los coeficientes de determinación:

$$\text{Cd} = -0.0027(\text{C}_{\text{org}}) + 2.02e^{-4}(\text{Cd}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}) - 1.03e^{-4}(\text{Arcilla}) + 0.0137 \quad R^2=0.5911$$

$$\text{Cu} = 0.0028(\text{Mn}_{\text{oxa}}) - 0.0618(\text{Arcilla}) - 0.0031(\text{Cu}_{\text{NH}_4\text{NO}_3}) + 2.7341 \quad R^2=0.7454$$

$$\text{Zn} = 0.04176(\text{Zn}_{\text{tot}}) - 0.0812(\text{Arcilla}) + 15.7871 \quad R^2=0.3481$$

7. Discusión de resultados

7.1 Efecto del riego en la absorción de Pb, Cd, Cu y Zn por los cultivos y comparación con límites de referencia

7.1.1 Alfalfa

Debido al uso del agua residual para riego agrícola durante largos periodos de tiempo (100 años), las concentraciones de Cd, Cu y Zn totales en el suelo del Valle del Mezquital se han elevado 11, 2 y 4 veces, respectivamente (Chapela, 2011). En otro estudio Siebe y Cifuentes, 1995 reportan incrementos similares, de 3 a 4 veces para los contenidos de Cu, Zn y Pb totales en suelo y de 9-11 veces para los de Cd. En ambos estudios se encontró que la concentración de los metales aumenta de manera lineal en función del tiempo bajo riego. En este estudio se encontró el mismo patrón de incremento de metales pesados en tejidos de alfalfa colectadas en sitios con diferente tiempo bajo riego para Cd, Cu y Zn; para Pb no se observa esta tendencia de forma tan clara. En las muestras de grano de maíz solo es posible observar esta tendencia de aumento en Cd y Zn, las concentraciones de Cu no presentan incremento con el tiempo bajo riego.

Al comparar concentraciones de metales en tejido de alfalfa de sitios que llevan poco tiempo regándose (<10 años) con sitios regados durante 100 años, podemos ver que aumentó 3 veces la concentración de Cd, 2 veces la de Pb, mientras que la de Cu y Zn sólo aumentaron 1.4 y 1.3 veces, respectivamente. En muestras de grano de maíz encontramos que la concentración de Cd aumentó 2 veces y la de Cu y Zn se mantuvieron en la misma magnitud de concentración. Por lo tanto podemos decir que el uso de agua residual aumenta en mayor medida la biodisponibilidad de Cd.

En la Tabla 11 se muestran las concentraciones de los cuatro metales medidas en alfalfa en este estudio y las encontradas por otros autores. Los cuatro primeros corresponden a estudios realizados dentro de la misma zona de estudio, el de

Akbari *et al.* (2011) se realizó en Teherán, la capital de Irán, en donde también se estudió el efecto del riego con agua residual sobre la acumulación de metales pesados en alfalfa. Por último, en el estudio realizado por Assadian *et al.* (1998), se analiza la distribución espacial de metales pesados en la parte alta de la Cuenca del Rio Grande entre México y Estados Unidos. Las concentraciones medidas en este estudio para Cu, Zn, Mn y Fe están dentro de las mismas magnitudes que las reportadas por los otros autores; mientras que las concentraciones de Cd y Pb determinadas en este estudio y las de Siebe (1994b) son ligeramente menores. En todos los estudios realizados se reporta que hay un incremento de las concentraciones de los metales tanto en el suelo como en los cultivos por el efecto del riego con agua residuales.

Las concentraciones de los metales encontradas en los cultivos en el presente estudio no representan un riesgo de toxicidad o amenaza para los animales que la consuman (WHO, 1996). Sin embargo en estudios realizados dentro de la misma zona de estudio por Mejía-Barón (1990) y Cajuste (1991) la concentración de plomo sí llega a rebasar los 10 mg kg^{-1} establecidos por la WHO, lo mismo ocurre con la concentración de Cd que rebasa los 0.5 mg kg^{-1} . Particularmente el Pb es poco probable que se encuentre biodisponible en estos suelos de reacción neutra a alcalina y con contenidos relativamente altos de materia orgánica. Ambos autores no realizaron medidas de control de calidad de datos, como lo son los análisis de materiales de referencia certificados y el uso de muestras patrón. Tampoco reportan límites de determinación y cuantificación de los métodos usados, que fueron espectrofotometría de absorción atómica de flama. Por lo anterior, consideramos que sus reportes altos de Pb deben ser considerados con reserva.

7.1.2 Grano de maíz

Masona *et al.* (2011) estudiaron los efectos a largo plazo (30 años) del uso del agua residual sobre las concentraciones de metales pesados Zn, Cu, Mn, Cd, Pb, Ni, Fe y Cr (Tabla 12) en un suelo arenoso y la acumulación en plantas de maíz, y

los compararon con un sitio que no es regado con esta agua. Encontraron que el pH es mayor en el sitio regado con agua residual (5.6) con respecto al que no es regado con esta agua (5.0). El sitio regado con agua residual rebasaba los LMP de metales pesados en granos de maíz establecidos por la WHO para Zn, Pb, Cd, mientras que para Cu, Mn y Fe las concentraciones estaban dentro de los límites aceptables (Tabla 13). Los FT de la mazorca siguen el siguiente orden Cr>Pb>Cd>Mn>Zn>Cu>Ni>Fe (Tabla 14).

Tabla 11. Comparación de la concentración de metales pesados con otros estudios y con el límite máximo permisible (LMP) establecido por la Organización Mundial de la Salud, (WHO, 1996).

	Cd	Pb	Cu	Zn	Mn	Fe
	----- mg kg ⁻¹ -----					
En este estudio	0.02 – 0.23	0.02 – 0.26	3.5 – 8.3	13 – 31	24 – 60	60 - 140
Siebe, 1994b	0.02 - 0.35	0.1 - 0.42	1.2 - 15.9	14 - 40	ND	90 - 480
Cajuste, 1991	0.4 - 0.6	8.9 - 14.5	10 - 12	89 - 96	21- 45	ND
Solis, C. et al., 2005	ND	0.4 - 1.32	3.8 - 10.5	9 - 32	ND	78 - 226
Mejía Barón, 1990	0.3 – 1.05	4.4 – 11.3	7.1 – 16.2	23 - 60	29 - 205	ND
Akbari, et al., 2011	0.41 - 11.4	1.8 - 23.9	ND	23 - 88	13.6 - 59.7	58 - 342
Assadian, et al., 1998	0.01 - 0.02	0.3 - 0.6	ND	27- 59	ND	ND
LMP (WHO, 1996)	0.5	10	20	50	30	1000

Las concentraciones de Cd, Cu y Zn en grano de maíz obtenidas en este estudio son menores a las encontradas por Masona et al., 2011 (Tabla 13). En ninguno de los casos se rebasan los límites máximos permisibles establecidos por la WHO (1996) y el establecido por la FAO/WHO (2012) el cual establece un LMP de 0.1 mg kg⁻¹ para granos de cereales. Por lo tanto, el consumo del grano de maíz no representa un riesgo para la salud humana. El rango de concentración de estos metales se encuentran dentro de la categoría de normal (Cd) o suficiente (Zn y Cu) (Kabata-Pendias y Pendias, 1992; Dokumentationsstelle, 1976).

Tabla 12. Concentración de metales pesados en el suelo (mg kg^{-1}) reportados por Masona *et al.* (2011) y los reportados por Chapela (2011).

Sitio	Cu	Zn	Mn	Pb	Cd	Fe	pH
Agua residual*	94.4	285.37	77.5	94	4.8	31808	5.6
Control*	8.5	32.5	61.5	16.7	1.5	21214	5
100 años riego**	44	171	-----	-----	1.14	-----	-----
0 años riego**	13	68	-----	-----	0.089	-----	-----

*Valores reportados por Masona *et al.*, 2011 **Valores determinados por Chapela, 2011.

Tabla 13. Concentración de metales pesados en mazorca (mg kg^{-1}) reportados por Masona *et al.* (2011) y las reportadas en este estudio.

Tratamiento	Cu	Zn	Mn	Pb	Cd	Fe
Agua residual*	11	70	21.3	52	1.6	3
Control*	6.6	22.4	20	8.4	1	2.6
100 años riego**	1.40	21			0.007	
0 años riego**	1.72	17			0.003	
LMP (WHO, 1996)	20	50	30	10	0.5	1000

*Valores reportados por Masona *et al.*, 2011 **Valores determinados por en este estudio.

En otro estudio (Jamali *et al.*, 2006) comparó la influencia que ejerce la aplicación de lodos de aguas residuales domésticas, relación suelo - lodo de 3:1, sobre la absorción de metales pesados por maíz. Encontró que cuando se aplican los lodos, las concentraciones de Pb y Zn se incrementan casi al doble, Cd aumenta ligeramente, mientras que el que sufre un mayor cambio es el Cu, que incrementa sus concentración en 7 veces aproximadamente (Tabla 15). Los sitios en donde no se aplicaron los lodos son los que presentan mayores factores de transferencia en comparación con los sitios en donde sí se aplicaron, 20.23 contra 16.85 para Zn, 4.01 y 1.66 en plomo, 13.32 y 2.06 en Cd. Sin embargo en Cu este patrón es inverso; el factor de transferencia es más alto en el sitio en donde se aplicaron lodos residuales 1.26 contra 4.24.

Tabla 14. Factores de transferencia calculados a partir de datos de Masona *et al.* (2011) y los calculados en este estudio.

Tratamiento	Cu	Zn	Mn	Pb	Cd	Fe
Agua residual*	0.12	0.25	0.27	0.55	0.33	0.00
Control*	0.78	0.69	0.33	0.50	0.67	0.00
100 años riego**	0.031	0.11			0.007	
0 años riego**	0.14	0.29			0.04	

*Valores reportados por Masona *et al.*, 2011 **Valores determinados por en este estudio.

Tabla 15. Concentración de Pb, Cd, Cu y Zn (mg kg^{-1}) obtenidos por Jamali *et al.* (2006).

Elemento	Grano de maíz en suelo	Grano de maíz en lodos
Pb	1.814 ± 0.024	3.89 ± 0.057
Cd	0.68 ± 0.022	0.786 ± 0.027
Cu	0.446 ± 0.024	3.25 ± 0.032
Zn	46.48 ± 3.57	82.8 ± 1.87

Al comprar las concentraciones del metal en grano de maíz y los factores de transferencia obtenidos por Jamali *et al.*, (2006) con los de este estudio vemos que los primeros son mucho más altos. Con base en esto podemos decir que los metales pesados de los lodos residuales están más biodisponibles para las plantas en comparación con los adicionados por aguas residuales.

Como ya lo habíamos visto en el capítulo anterior, los factores de transferencia son mayores en los primeros años bajo riego y disminuyen con el tiempo bajo riego. Este patrón también se puede observar en el estudio de Mosana *et al.* (2011), ya que ellos encuentran que los factores de transferencia son mayores en el sitio que no es regado con agua residual. En este estudio los factores de transferencia de los sitios regados durante 100 años con respecto a los sitios de temporal, son 6 veces más altos para Cd, 5 veces para Cu y 2 veces para Zn. Lo anterior sugiere que aunque la concentración de metales se incrementa con el

tiempo bajo riego, no es incorporada a la planta en la misma proporción después de décadas de riego, que en los primeros años. Esta tendencia puede deberse a que el riego con agua residual causa un incremento en los contenidos de materia orgánica en el suelo, lo que podría estar inmovilizando a los metales pesados (Alloway, 1995; Kabata-Pendias, 2004). Siebe (1994b) encontró que el carbono orgánico se incrementa de forma lineal con el tiempo bajo riego, mientras que Chapela (2011) encontró la misma tendencia en los primeros 30 años después de los cuales al parecer se alcanza un equilibrio, y el incremento ya no se da de manera lineal. Cui *et al.* (2004) menciona que las diferencias entre los factores de transferencia entre los dos sitios, podría deberse al nivel de nutrientes en el suelo y a las propiedades de éste como son materia orgánica y el contenido de arcillas. Los factores de transferencia tanto para los sitios de temporal como los que han sido regados siguen el siguiente orden: Zn>Cu>Cd.

En un estudio sobre la cantidad de carbono orgánico total en el suelo (Corg) en las mismas parcelas, Siebe (1994a) encontró que el contenido de carbono orgánico es mayor en los suelos de tipo vertisol comparado con los leptosoles. Chapela (2011) encontró un incremento de forma lineal en función del tiempo bajo riego en los primeros 30 años, mientras que a partir de los 30 años parece que se establece un nuevo equilibrio entre los aportes de biomasa y sus tasas de mineralización. Debido a esto, se puede esperar que los contenidos altos de carbono orgánico en los vertisoles inmovilicen a los metales pesados formando complejos insolubles, lo cual disminuye su biodisponibilidad para las plantas. Además, los vertisoles contienen mayores cantidades de arcilla en comparación con los leptosoles, las cuales estarían adsorbiéndolos en su superficie y evitando que sean absorbidos por las plantas.

Los valores pH de neutros a alcalinos, el contenido de materia orgánica de media a elevada, las texturas franco arcillosas a arcillosas y las capacidades de intercambio de medianas a altas, le confieren a los suelos del Valle del Mezquital una alta capacidad filtro y amortiguadora. Todo esto contribuye a que la absorción

de los metales pesados por los cultivos sea relativamente baja (Siebe, 1994b; Flores Delgadillo *et al.*, 1992; Kabata-Pendias, 2004). Esto contrasta con un estudio realizado por Muchuwety *et al.* (2006), que analizó el efecto que tiene el uso de aguas residuales sobre parcelas que habían sido enmendadas con lodos residuales cuyo suelo era del tipo arenoso, con pH de 5.6, niveles de materia orgánica de 2.8% y CIC de 28 meq/100g. Los contenidos de Cd en el suelo eran de 8-15 mg kg⁻¹, los de Cu de 160-220 mg kg⁻¹, los de Pb de 600-900 mg kg⁻¹ y los de Zn de 1200-1500 mg kg⁻¹. Estos altos contenidos de metales en el suelo también se reflejaron en altas concentraciones de metales en granos de maíz, donde las concentraciones de Cd fueron de 1.5, las de Cu de 130, las de Pb de 2.5 y las de Zn de 10 mg kg⁻¹. Podemos observar que las concentraciones de Cd, Cu y Pb rebasan los límites establecidos en la norma (WHO, 1996) excepto para Zn, el cual se mantiene aun por debajo del LMP. Estos contenidos altos de metales pesados en los cultivos podría deberse a la baja capacidad filtro y amortiguadora de este suelo, ya que es un suelo arenoso, con bajos contenidos de arcilla y materia orgánica, y a que las cantidades de metales añadidas por aplicaciones de lodos residuales son mucho mayores.

7.1.3 Comparación de la concentración de metales en tejidos vegetales determinadas en 1990 y 2011.

Al comparar los contenidos de metales pesados encontrados en este estudio con los reportados por Siebe (1994a), podemos observar que hubo un incremento de la concentración de Cd y una disminución de los contenidos de Pb y Zn. Para Cu no se observan cambios en la concentración.

En México desde la época de los 1930 a los 1970s la industria de la refinería obtenía principalmente el incremento del octanaje con un aditivo antidetonante a base de plomo (Tetraetilo de plomo TEP) y la gasolina contenía entre 3-4 g de plomo por galón. Entre 1980 y 1990 el contenido de plomo en gasolinas se redujo en más de un 90%, la concentración paso de 0.98 g/L a 0.07 g/L (Rosas y Rodríguez, 1997). A partir de 1990 se introduce la gasolina sin plomo Magna Sin (Hoy Pemex Magna), lo cual permitió a la industria automotriz incorporar los

convertidores catalíticos a autos de 1991 y posteriores. Esta disminución de la concentración de Pb en gasolinas provocó que las emisiones de Pb al ambiente disminuyeran.

Esto podría explicar la disminución de la concentración de plomo medida en muestras de alfalfa en 2011, que es menos de la mitad de la reportada para el año de 1990 (Siebe, 1994a). Esto concuerda con lo reportado por Chapela (2011), quien hizo una comparación entre la concentración de Pb del suelo que midió y la reportada por Siebe (1994a) y observó una disminución de la concentración en parcelas regadas por más de 40 años. La pendiente de la regresión encontrada por Chapela es menor que la reportada por Siebe, lo cual sugiere que la tasa de acumulación ha disminuido durante estas dos décadas.

No fue posible determinar si la cantidad de Pb disponible para las plantas también había disminuido, debido a que el Pb extraído con NH_4NO_3 se encontraba por debajo del límite de detección.

Chapela (2011) encontró que en los sitios con poco tiempo bajo riego la concentración de Pb, Cd, Cu y Zn es mayor que la reportada en 1990 por Siebe (1994a), mientras que a partir de los 50 años de riego ya no es posible apreciar esta diferencia e incluso la concentración llega a ser menor a la de 1990; los valores de las pendientes reportadas por Chapela (2011) son menores (excepto en Cd en donde las pendientes son muy similares). Esto explicaría la disminución del contenido de Zn en muestras de alfalfa y granos de maíz y la disminución de Cd en maíz entre 2011 y 1990. La concentración de Cd en alfalfa medida en este estudio es mayor a la de 1990, lo cual no concuerda con las concentraciones de los metales extractables con nitrato de amonio, ya que los valores de 1990 y 2011 son muy similares. Este mismo comportamiento lo encontró Chapela (2011) para las concentraciones de metal total del suelo medido en 1990 y en 2011.

7.2 Influencia del tipo de suelo y factores determinantes de la biodisponibilidad de los metales.

De acuerdo con los valores de las pendientes de las regresiones lineales, las concentraciones de metales pesados en tejido de alfalfa y granos de maíz no

presentan diferencias significativas entre leptosoles y vertisoles. Lo mismo ocurre con los factores de transferencia de metales pesados suelo-planta, entre suelos de tipo vertisoles y leptosol. Siebe (1994a), tampoco encuentra diferencias en las concentraciones de metales pesados en cultivos sembrados en suelos de tipo leptosol y vertisol, ni para alfalfa ni para maíz. Sin embargo, Chapela (2011) y Siebe (1994a) encuentran que en los vertisoles es en donde se acumula la mayor cantidad de metal total (extractable con agua regia), en comparación con los leptosoles. Pero la fracción biodisponible extraída con nitrato de amonio no muestra diferencias significativas en cuanto al tipo de suelo, por esta razón no hay diferencias en cuanto al contenido de metales absorbidos por las plantas.

La solución de nitrato de amonio sólo extrae el $0.423\% \pm 0.25$ del Cd total, el $0.197\% \pm 0.09$ del Cu total y el $0.062\% \pm 0.03$ del Zn total. Estos valores son menores al rango de porcentajes máximos reportados por Kabata-Pendias (2004), el cual establece que el rango de concentraciones máximas extraídas con NH_4NO_3 para Cu es de 12-16% y para Zn de 1-25%. La concentración de metales extractables del suelo con NH_4NO_3 medidos en 1990 por Siebe (1994a) y los encontrados en este estudio son prácticamente iguales, al hacer la comparación de medias mediante una prueba de t de Student no hay diferencias significativas. Los cambios que pudieran haber ocurrido en los últimos 20 años no superan la variación espacial que existe dentro de las parcelas (Cayetano, 2010). Chapela (2011) encontró que las tasas de acumulación de los metales son mayores en parceladas regadas durante periodos cortos de tiempo (35 o 40 años) que en los sitios regados por largos periodos. El cambio en el contenido de metal extractable al parecer es menor que la variabilidad que presentan las concentraciones de estos metales dentro de las parcelas. Sólo se podrán observar cambios positivos, si rebasan la variabilidad existente dentro de la parcela. Para poder apreciar cambios entre el muestreo realizado en 1990 y 2011 el orden de magnitud de los cambios debe de ser mayor a $1.46 \mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd, para Cu mayor a $19 \mu\text{g kg}^{-1}$ y para Zn mayor a $15 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Figura 27). Para detectar cambios en la concentración en tejidos de alfalfa, el cambio debe ser mayor a 0.015 mg kg^{-1} para

Cd, para Pb mayor a 0.03 mg kg^{-1} , para Cu mayor 0.41 mg kg^{-1} y para Zn mayor a 1.38 mg kg^{-1} (Figura 25). Mientras que para granos de maíz el cambio debe ser mayor a $0.0018 \text{ mg kg}^{-1}$ en Cd, en cobre debe ser mayor a 0.25 mg kg^{-1} y para Zn el cambio debe ser mayor a 1.83 mg kg^{-1} (Figura 26).

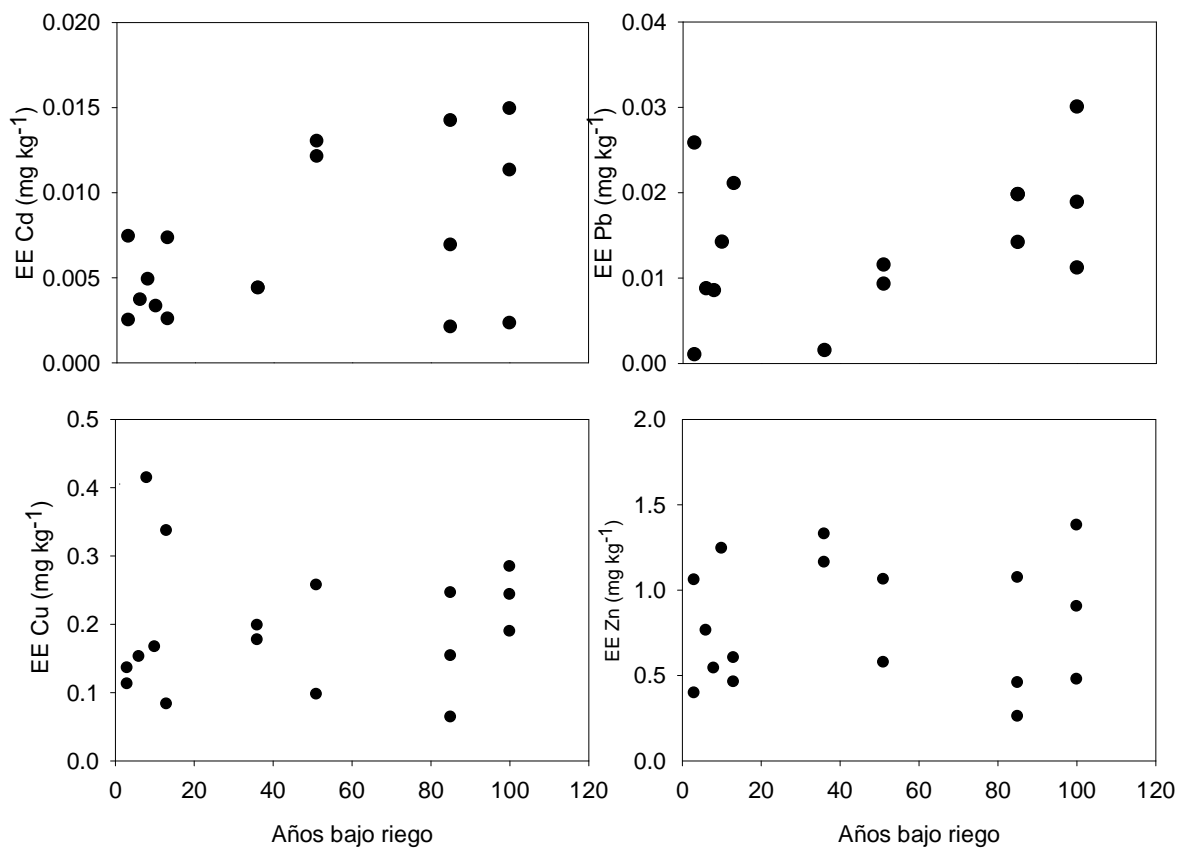


Figura 25. Cambios del error estándar (EE) respecto al tiempo bajo riego en tejido de alfalfa.

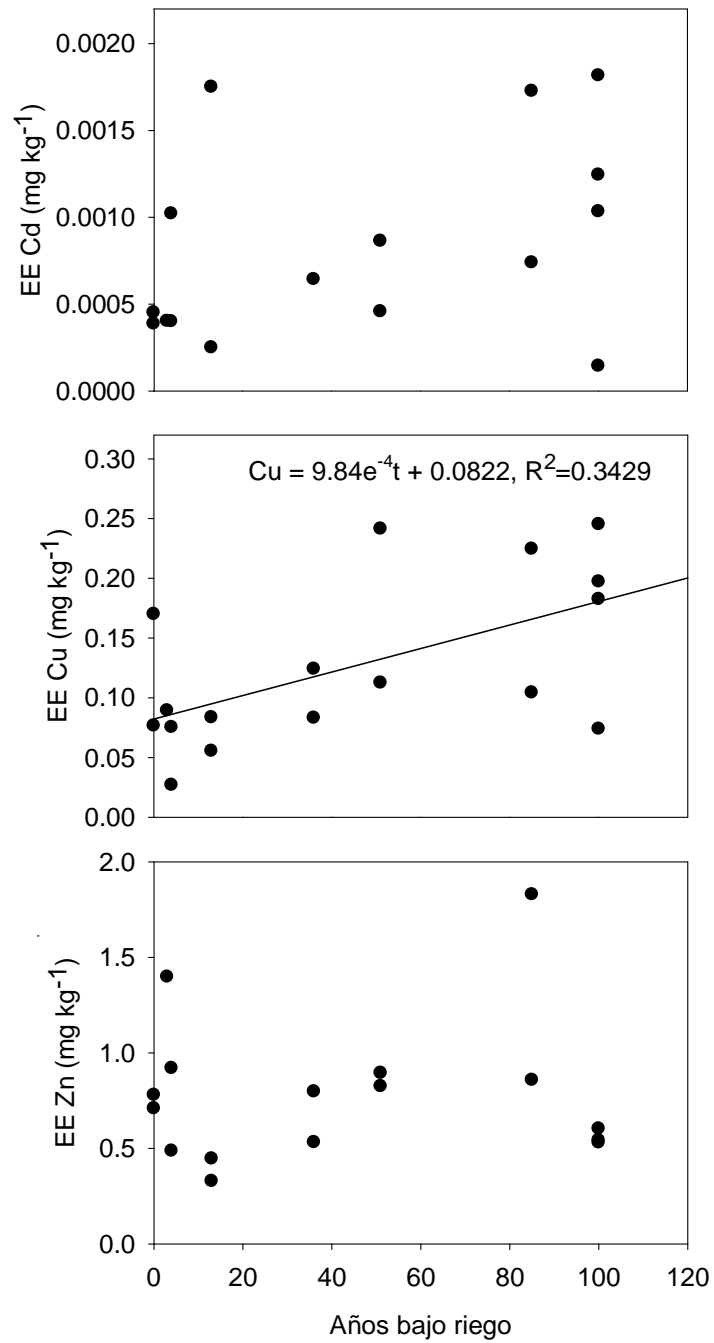


Figura 26. Cambios del error estándar (EE) respecto al tiempo bajo riego en grano de maíz.

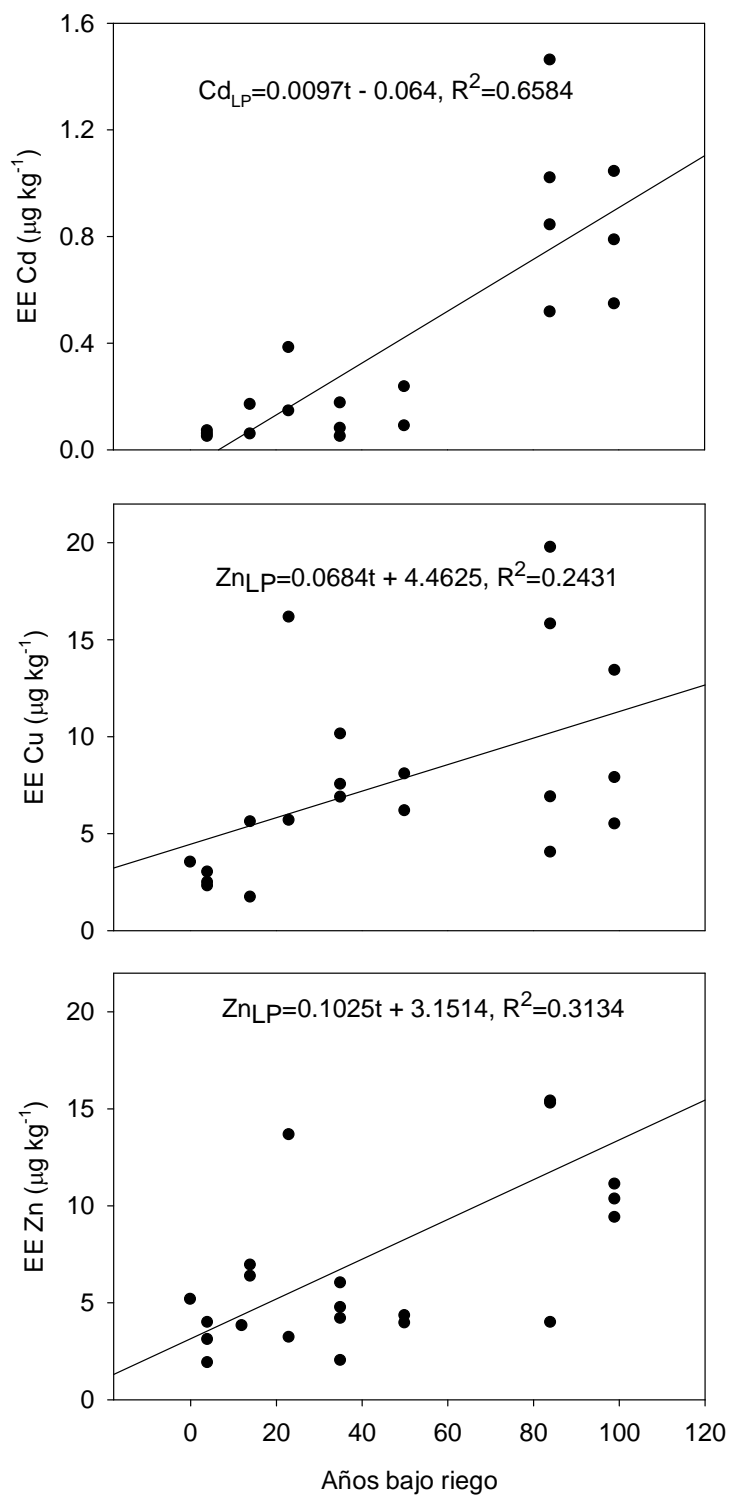


Figura 27. Cambios del error estándar (EE) respecto al tiempo bajo riego para los metales extractables con NH_4NO_3

La biodisponibilidad de los metales pesados es influenciada por parámetros del suelo como son: pH, potencial redox, CIC, materia orgánica (cantidad y calidad), distribución del tamaño de las partículas, composición mineral, temperatura y régimen de humedad (Adriano, 1986; Kabata-Pendias, 2004; Tarradellas *et al.*, 1996). Además depende de la especie de planta y de su adaptación al ambiente (Smical *et al.*, 2008). En varios estudios se ha demostrado que el metal contenido en la planta está correlacionado con las fracciones móviles del suelo (Haq *et al.*, 1980; Horak, 1982; Brümmer *et al.*, 1986; Horak and Kamel, 1990; Hornburg, 1991; Lombi *et al.*, 1998).

Las variables del suelo que influyen en la absorción de los metales tanto para la alfalfa y como para maíz muestran para todos los metales correlaciones positivas con ya sea el contenido de metal total o el extractable con nitrato de amonio. Además se observa para varios de los metales una correlación negativa con el pH, el contenido de arcilla y el contenido de óxidos de Fe y Mn amorfos (extractables con oxalato). Lo anterior corrobora que la disponibilidad de los metales disminuye al aumentar el pH del suelo, y que las arcillas y óxidos amorfos del suelo adsorben a los metales y con ello disminuyen su disponibilidad. Sin embargo, las regresiones muestran comportamientos antagónicos respecto al contenido de ya sea carbono orgánico total o nitrógeno total, los cuales para algunos metales favorecen la absorción por las plantas, mientras que para otros la limitan. Aquí al parecer la materia orgánica juega un papel ambivalente. Normalmente se esperaría que los metales fueran inmovilizados por la materia orgánica del suelo en forma de complejos órganometálicos; pero la presencia de materia orgánica soluble, tiene un efecto movilizador, como lo han demostrado Herre *et al.* (2004) en suelos de la zona.

Puschenreiter y Horak (2000) encontraron que la absorción de Zn por cultivos de trigo y centeno está fuertemente correlacionada con el Zn total en el suelo y el contenido de arcillas, el pH tenía menos influencia; para Cd fueron el contenido de materia orgánica y el pH; para Cu fue el Cu total en el suelo y el contenido de

arcillas. Kadovic *et al.* (2011) encontraron que la concentración de los metales Cd, Cu, Pb y Zn en pastos está altamente correlacionada con el metal total del suelo, los coeficientes de determinación están en un rango de 0.58 – 0.64.

7.3 Predicción del comportamiento a futuro y posibles medidas de mitigación.

Dado que los datos de balance de masa se ajustan bien a regresiones lineales (Figuras 23-26) con distribución normal de los residuales y varianza constante (Anexo VII), éstas pueden usarse para estimar en cuanto tiempo se alcanzaría el equilibrio entre entradas y salidas, teniendo en cuenta que la acumulación de los metales se incrementa de forma lineal en función del tiempo bajo riego y que la concentración de los metales en el agua de riego no cambia. En el cultivo de alfalfa el equilibrio entre entradas y salidas para Cu se alcanzaría a partir de los 2050 años de riego con agua residual en leptosoles y en vertisoles a los 2420 años, mientras que para Zn en los leptosoles a partir de los 1700 y en vertisoles a los 2060 años de riego, en Pb sería partir de los 73 300 años en leptosoles, estos datos fueron calculados con base a la concentración de metales en agua de riego medidos en 1990. Si tomamos las reportadas en 2011 podemos ver que el equilibrio para Cu en leptosoles se alcanza a los 700 años y en vertisoles a los 780 años de riego; para Zn en vertisoles a los 1070 años y en leptosoles a los 1300 años de riego; para Pb sería a los 31 300 años (Tabla 16).

En muestras de maíz el equilibrio entre entradas y salidas para Cu se alcanzaría a los 500 años de riego en vertisoles, mientras que en los leptosoles sería hasta los 1200 años de riego; en Zn de leptosoles sería hasta los 4000 años y en vertisoles a los 6300 años de riego; todos estos resultados se hicieron tomando en cuenta la concentración de metales en agua de riego medida en 1990. Si tomamos las concentraciones medidas en 2011 el equilibrio de entradas y salidas para Cu se alcanzaría a los 330 años de riego en vertisoles y en leptosoles a los 760 años; para Zn a los 1450 años en leptosoles y a los 2300 años en vertisoles (Tabla 17).

Tabla 16. Estimación del tiempo necesario para alcanzar equilibrio entre entradas y salidas del balance de masa para alfalfa.

Elemento	Equilibrio (1990)	Equilibrio (2011)
	----- años -----	
Cu LP	2050	700
Cu VR	2420	780
Zn LP	1700	1070
Zn VR	2060	1300
Pb LP	73300	31000

Tabla 17. Estimación del tiempo necesario para alcanzar equilibrio entre entradas y salidas del balance de masas para maíz.

Elemento	Equilibrio (1990)	Equilibrio (2011)
	----- Años -----	
Cu LP	1200	760
Cu VR	500	330
Zn LP	4000	1450
Zn VR	6300	2300

Como ya se había mencionado en el capítulo anterior, el balance en el cultivo de maíz está siendo subestimando, ya que solo se tomó en cuenta la cantidad de metal extraída por el grano de maíz y no fue considerado el metal extraído por el zacate, el cual extrae en promedio la misma cantidad de metal del suelo en Cu, por ejemplo (Tabla 10). Por lo tanto si consideramos este nuevo valor para hacer las predicciones que se hicieron acerca de en cuanto tiempo se alcanzaría el equilibrio entre entradas y salidas este se reduciría a la mitad aproximadamente.

Una forma de alcanzar el equilibrio entre entradas y salidas en menos tiempo es disminuyendo las concentraciones de los metales en el agua de riego. Para que la suma de entradas menos la suma de salidas en muestras de alfalfa fueran igual a cero las concentraciones de los metales en el agua de riego tendrían que estar por

debajo de 0.008 para Cu en vertisoles y <0.006 en leptosoles; para Zn <0.032 mg/L en vertisoles y < 0.025 mg/L en leptosoles y para Pb tendrían que ser $< 1.06E^{-4}$ mg/L en vertisoles y $<1.08E^{-4}$ en leptosoles (Tabla 16). Para maíz las concentraciones de Cu en el agua de riego tendrían que ser menores a 0.0018 mg/L en vertisoles y <0.0016 en leptosoles y en Zn las concentraciones en el agua de riego tendrían que estar por debajo de 0.025 mg/L en vertisoles y en leptosoles <0.017 mg/L (Tabla 18).

Tabla 18. Concentración de metales en agua de riego que se tendrían que alcanzar para que el balance de masa sea de cero.

Metal	VR	LP
	----- mg/L-----	
Cu alfalfa	0.008 ± 0.0004	0.006 ± 0.001
Zn alfalfa	0.032 ± 0.002	0.025 ± 0.001
Pb alfalfa	$1.06E^{-4} \pm 2.40E^{-5}$	$1.08E^{-4} \pm 5.49E^{-6}$
Cu maíz	0.0018 ± 0.0002	0.0016 ± 0.0003
Zn maíz	0.025 ± 0.006	0.017 ± 0.003

Dado que los datos de concentraciones de metales pesados se ajustan a regresiones lineales (con distribución normal de los residuales y varianza constante, Anexo VII) se calculó en cuanto tiempo se alcanzarían los límites máximos permisibles establecidos por la WHO (1996), con un nivel de confianza del 95%. Los resultados obtenidos muestran que para Cd en alfalfa, sería a los 304 años de riego en Leptosoles y 406 años en Vertisoles, Cu en alfalfa serían a los 515 años en leptosoles y a los 995 años en vertisoles, para Zn serían a los 400 y 500 años respectivamente, mientras que para plomo serán a los 33 050 y 14 200 años (Tabla 19). No se pudo hacer este ejercicio para maíz debido a que la concentración en el grano de maíz en función de los años bajo riego no se ajusta a una regresión lineal.

Se hizo otro ejercicio en donde se calcularon las concentraciones de metales que debería tener el agua de riego para que el balance de masa esté en equilibrio

considerando que la concentración de los metales pesados en los cultivos sea igual al límite que establece la WHO, 1996. Los resultados muestran que las concentraciones de Cu tendrían que estar por debajo de 0.020 y las concentraciones de Zn <0.05 mg/L tanto en alfalfa como en maíz y los niveles de Pb < 0.011 mg/L en alfalfa (Tabla 20).

Tabla 19. Tiempo estimado en que se alcanzarían los LMP de metales pesados establecidos por la (WHO, 1996).

Metal	VR	LP
	Tiempo (años)	
Cd alfalfa	406	304
Cu alfalfa	995	515
Zn alfalfa	500	400
Pb alfalfa	14 200	33 050

Tabla 20. Concentración de metales en agua de riego que se tendrían que alcanzar para que el balance de masas sea de cero considerando que la concentración en los cultivos es igual a los límites establecidos por la WHO, 1996.

Metal	VR	LP
	----- mg L ⁻¹ -----	
Cu alfalfa	0.03	0.021
Zn alfalfa	0.075	0.053
Pb alfalfa	0.015	0.011
Cu maíz	0.027 ± 0.004	0.020 ± 0.003
Zn maíz	0.067 ± 0.009	0.050 ± 0.008

En la tabla 21 se muestra la concentración de los metales en el agua en la entrada y en la salida de la presa Endhó, la cual actúa como una presa de sedimentos que

equivaldría a un tratamiento primario. Se puede observar que a la salida las concentraciones se reducen aproximadamente en un orden de magnitud. Si comparamos las concentraciones en el agua a la salida de la presa con las concentraciones que debería de tener el agua de riego para que el balance entre entradas y salidas este en equilibrio (Tabla 18) vemos que para Cu y Zn son menores por lo que el tratamiento realizado por la presa es suficiente para alcanzar el equilibrio, sin embargo, para Pb no es suficiente. Considerando todo esto el elemento que tendría mayor riesgo sería el Cd ya que este es el elemento que incrementó su concentración con respecto a 1990, además de ser el primero en alcanzar los límites máximos permisibles. Por ello en futuras investigaciones sería el elemento al que se le tendría que poner mayor atención.

Tabla 21. Concentraciones de metales en el agua de riego en la entrada y salida de la presa Endhó. (Datos no publicados del Laboratorio de Edafología Ambiental, Instituto de Geología).

Metal	Entrada presa*	Salida presa*
	----- mg/L-----	
Cu	0.063	0.005
Zn	0.300	0.015
Pb	0.017	0.013

(* Datos no publicados del Laboratorio de Edafología Ambiental, Instituto de Geología)

8. Conclusiones

Actualmente, el consumo de alfalfa y grano de maíz no representa ningún riesgo para la salud, debido a que las concentraciones de los metales Pb, Cd, Cu y Zn son menores a los límites máximos permisibles establecidos por la WHO (1996).

Las concentraciones de los metales Pb, Cd, Cu y Zn en tejido de alfalfa se incrementan de manera lineal en función del tiempo bajo riego tanto para vertisoles como leptosoles. En grano de maíz, solo el contenido de Cd en leptosoles se incrementa con el tiempo bajo riego, el cual se ajusta a una regresión lineal simple. Las concentraciones de Zn y Cu se mantienen constantes a lo largo del tiempo. Por lo anterior no se podría seguir usando esta práctica por tiempo indefinido ya que esto implicaría que en algún momento se rebasarían los LMP.

Para los metales la concentración de Cd medida en 2011 es mayor a la determinada en 1990, los contenidos de Zn y Pb disminuyeron, mientras que el Cu se mantuvo constante. En ambos estudios se encontró el mismo patrón de incremento en función del tiempo bajo riego.

Si se sigue regando con agua residual los tiempos en los que se alcanzarían los LMP para Cd, Cu, Zn y Pb en tejido de alfalfa serían a los 304 - 406, 515 - 995, 400 - 500 y 14 200 – 33 050 años de riego respectivamente, en muestras de maíz no fue posible hacer el cálculo debido a que la concentración no se ajusta a una regresión lineal.

Las concentraciones de Ca, K, Mn y N en alfalfa están dentro de umbrales considerados como suficientes, pero se detectaron deficiencias de Mg y P en algunas parcelas. Al comparar la concentración de los metales en tejido de alfalfa medida en 1990 y 2011 se observó una disminución del contenido de P y Fe, mientras que los contenidos de Ca, Mg, Na, N y K, se mantuvieron constantes.

Los factores de transferencia disminuyen con el tiempo bajo riego, lo cual indica que los cultivos absorben más metal en los primeros años de riego y esto va disminuyendo con el tiempo, a pesar de que tanto el contenido de metal total (Chapela, 2011) y disponible en el suelo se incrementa con el tiempo bajo riego.

El balance de masas resultó negativo para los cuatro metales, lo cual indica que se incorpora más metal con el agua de riego del que absorben los cultivos. Este se ajusta a una regresión lineal en función del tiempo bajo riego. Con base en esto se estimó el tiempo en el que se alcanzaría el equilibrio entre entradas y salidas, para alfalfa en Cu sería entre los 700 y 780 años de riego, 1070-1300 años para Zn, mientras que para Pb sería a los 31000 años de riego. En maíz el equilibrio se alcanzaría entre los 330 - 760 para Cu y para Zn a los 1450 – 2300 años de riego.

Para alcanzar un equilibrio entre entradas y salidas en alfalfa de manera inmediata las concentraciones de metales en el agua de riego tendrían que ser menores a 0.006 mg/L para Cu, menores a 0.025 mg/L para Zn y para plomo la concentración debería de ser menor a $1.06e^{-4}$ mg/L. Para el maíz las concentraciones de Zn tienen que ser menores a 0.017 mg/L y para Cu menores a 0.016 mg/L.

El agua en la salida de la presa Endhó disminuye la concentración de Cu y Zn hasta estos niveles, por lo que al menos para estos elementos es suficiente con darle al agua un tratamiento primario. Para Pb y Cd el tratamiento de la presa no es suficiente para deducir las concentraciones para alcanzar el equilibrio en el balance.

La cantidad de metal disponible para las plantas está determinada por el contenido de arcillas, pH, los contenidos de óxidos de Fe y Al. A menor contenido de estos mayor disponibilidad para el cultivo. Sin embargo no se encontraron comportamientos distintos entre tipos de suelo (Vertisol y Leptosol).

9. Recomendaciones

Debido a que la acumulación de los metales se incrementa con el tiempo bajo riego de manera lineal, es recomendable seguir vigilando el comportamiento de la absorción de metales pesados por los cultivos en estos suelos para evitar que se rebasen en el futuro los límites máximos permisibles.

Sin embargo, para poder detectar cambios en la concentración en función del tiempo bajo riego, para Cd en tejido de alfalfa es necesario que transcurran por lo menos 10 años en Leptosoles y 14 años en Vertisoles entre cada monitoreo, para Pb necesitan transcurrir por lo menos 100 años en Leptosoles y 43 años en vertisoles, para n Cu 13 años en Leptosoles y 27 años en Vertisoles ya para Zn 18 años en Leptosoles y 23 años en Vertisoles. Para Cd en grano de maíz necesitan haber pasado cuando menos 62 años entre cada monitoreo.

Con base en estos datos podemos observar que los sitios en los que el cambio ocurriría en menor tiempo es en los leptosoles, debido a que estos sitios son los que tienen menor capacidad filtro y amortiguadora, por lo tanto éstos serían los sitios más vulnerables y los que requieren de mayor atención en futuros monitoreos.

De los cuatro metales pesados el Cd representa mayor riesgo, debido a que es el elemento que rebasará el límite máximo permisible en menor tiempo. Seguido de Zn, Cu y por último plomo.

Una forma de evitar que se alcancen los umbrales máximos es reduciendo la cantidad de metales pesados en el agua de riego, ya que de acuerdo al balance de masa se incorpora más metal al suelo del que extraen los cultivos. De acuerdo a los resultados de las regresiones lineales por pasos otra opción sería incrementar la capacidad filtro y amortiguadora del suelo, por ejemplo adicionando

óxidos de manganeso y Fe, los cuales influyeron en forma negativa en la absorción de metales por los cultivos en la mayoría de los casos.

10. Bibliografía

- ❖ Adriano, D. C. 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment: Biochemistry, Bioavailability and Risks of Metals: New York, Springer. Springer, New York.
- ❖ Alloway, B. J. 1995. Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional. New York.
- ❖ Bartlett, R.J. 1999. Characterizing soil redox behavior. In: Sparks, D.L. (Ed.), Soil Physical Chemistry. CRC Press, Boca Raton, FL, 371– 391.
- ❖ British Geological Survey (BGS), 1998. Impact of wastewater reuse on groundwater in the Mezquital Valley, Hidalgo State, México. Keyworth, Inglaterra, British Geological Survey, Technical Report WD/95/24.
- ❖ Brümer, G. W. 1986. The importance of chemical speciation in environmental processes. Springer-Verlag. Berlin, 169-192.
- ❖ Brümmer, G. W., Gerth, J., Herms, U., 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. Z. Pflanzenernähr. Bodenk, 149, 382-398.
- ❖ Cajuste, L. J., Carrillo R. G., Cota E. G., Laird, R. J., 1991. The distribution of metals from wastewater in the Mexican Valley of Mezquital. Water, Air, and Soil Pollution 57-58, 763-771.
- ❖ Cayetano, M. 2010. Cambio en las propiedades del suelo en un periodo de 20 años en una parcela regada con agua residual del Valle del Mezquital. Facultad de Estudios Superiores Zaragoza-UNAM. México, D. F. Tesis de licenciatura

- ❖ Chamel, A. 1986. Soil-plant relationships of heavy metals. In: Alloway, B. J. 1995. Heavy Metals in Soils. Blackie Academic and Professional. New York. 25-35.

- ❖ Chapela, M. 2011. Variación temporal en el contenido de metales pesados en suelos regados con aguas residuales. Instituto de Geología, UNAM. México D.F. Tesis de maestría.

- ❖ Cui, Y. J., Zhu, Y. G., Zhai, R. H., Chen, D. Y., Huang, Y. Z., Qui, Y., Liang, J. Z., 2004. Transfer of metals from soil to vegetables in an area near a smelter in Nanning China. Environment International, 30, 785-91.

- ❖ De la Cruz Campa, S. 1965. Rehabilitación integral del Distrito de Riego 03, Tula, Hidalgo. Escuela Nacional de Agricultura Chapingo, Texcoco, México, Tesis de licenciatura.

- ❖ Dokumentationsstelle. 1976. Spurenelemente mit Toxischer Wirkung, Tabellen über Gehalte in Futtermitteln- Daten und Dokumente zum Umweltschutz Nr. 11. Edit Dokumentationsstelle der Universität Hohenheim, Stuttgart, 114.

- ❖ FAO/WHO. 2012. Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Committee on Contaminants in Foods. Sixth Session. Maastricht, The Netherlands, 26 - 30 March 2012.

- ❖ Flores Delgadillo, L., Hernández Silva, G., Alcalá Martínez, R., Maples Vermeersch, M., 1992. Total contents of Cd, Cu, Mn, and Zn in agricultural soils irrigated with wastewater from Hidalgo, Mexico. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 8, 37-46.

- ❖ González, L. 1968. Tipos de vegetación del Valle del Mezquital, Paleocología 2. Instituto Nacional de Antropología e Historia. México. 53p.
- ❖ Haq, A. U., Bates, T. E., Soon, Y. K., 1980. Comparison of extractants for plant-available zinc, cadmium, nickel, and copper in contaminated soils. Soil Science of American Journal, 44, 772-777.
- ❖ Herre, A., Siebe, C., Kaupenjohann, M., 2004. Effect of irrigation water quality on organic matter, Cd and Cu mobility in soils of Central Mexico. Water Science and Technology, 50 (2), 277-284
- ❖ Horak, O. 1976. Bestimmung von Blei und Cadmium in Getreide und Grasproben aus verschiedenen Entfernungen von Autostraßen mit Hilfe der flammenlosen Atomabsorptions-Spektroskopie. Landwirtsch. Forsch. 29,1-10.
- ❖ Horak, O., Kamel, A. 1990. Ein Langzeitversuch der Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen. VDLUFA-Schriftenreihe 32, Kongressband, 803-808.
- ❖ Hornburg, V. 1991. Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. Bonner BodenkundL Abh, 2, 228p.
- ❖ Jamali, M. K., Kazi, T. G., Arain, M. B., Afridi, H. I., Jalbani, N., Adil, R. S., 2006. The correlation of total and extractable heavy metals from soil and domestic sewage sludge and their transfer to maize (*Zea mays* L.) plants. Toxicological & Environmental Chemistry, 88 (4), 619-632.
- ❖ Jiménez, B., Siebe, C., Cifuentes, E., 2004. El uso intencional y no intencional del agua en el Valle de tula. En: El agua en México Vista desde la Academia. Academia Mexicana de Ciencias. México D. F. 403p.

- ❖ Kabata-Pendias, A. 2000. Trace elements in soils and plants. Third Edition. CRC Press. Boca Raton. USA. 413p.
- ❖ Kabata-Pendias, A. 2004. Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma*, 122, 143–149.
- ❖ Kabata-Pendias A. y Pendias H. 1992. Trace elements in soil and plants. CRC Press. 2a Ed. Florida.
- ❖ Kadovic, R., Belanovic, S., Obratov-Petkovic, D., Bjedov, I. and Dragovic, N. 2011. Assessment of heavy metal content in soil and grasslands in national park of the lake plateau of the N. P. “Durmitor” Montenegro. *African Journal of Biotechnology*, 10(26), 5157-5165.
- ❖ Kiekens, L., Camerlynck, R. 1982. Transfer characteristics for uptake of heavy metals by plants. *Landwirtsch. Forsch., Sonderh.. 39, Kongressband 1982*, 255-261.
- ❖ Krämer, K., König, W. 1982. Cadmium-Gehalte in Böden und Pflanzen auf klärschlammgedüngten landwirtschaftlichen Nutzflächen. *Landwirtsch. Forsch., Sonderh.39, Kongressband 1982*, 434-447.
- ❖ Lombi, E., Gerzabek, M. H., Horak, O., 1998. Mobility of heavy metals in soil and their uptake by sunflowers grown at different contamination levels. *Agronomie*, 18, 361-371.
- ❖ Marschner, H. 1986. Mineral nutrition of higher plants. Academic Press. Northern Ireland.
- ❖ Masona Ch., Mapfaire L., Mapurazi S., Makanda R., 2011. Assessment of heavy metals accumulation in wastewater irrigated soil and uptake by maize

plants (*Zea Mays L*) at fire farm in Harare. *Journal of Sustainable Development*, 4 (6), 132-137.

- ❖ Mejía Barrón, M., Sánchez, S., Hernández, G., Flores, L., Villareal, G., Guajardo, R., 1990. Metales Pesados en Maíz (*Zea mays L*) y Alfalfa (*Medicago sativa L.*) y su correlación con extractables en suelos del DDR 063, Hgo., Memorias del 1er Simposio Nacional de Degradación del Suelo, UNAM, México.
- ❖ Peijnenburg, W. J. G. M., Jager, T. 2003. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56, 63–77.
- ❖ Pulls, R. W., Bohn, H. L., 1998. The adsorption of metals ions by soils and their constituents. In: Alloway, B. J. 1995. *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic and Professional. New York. 11-37p.
- ❖ Puschenreiter, M., Horak, O. 2000. Influence of different soil parameters on the transfer factor soil to plant of Cd, Cu and Zn for wheat and rye. *Die Bodenkultur*, 51 (1), 3-10.
- ❖ Rosas, J. A. y Rodríguez, N. 1997. Nuestros productos: Evolución de los requerimientos de calidad de los productos petrolíferos. *Octaneje*, 13. Disponible en: <http://www.ref.pemex.com/octanaje/13gas.htm>
- ❖ Schwartz, C., Bitton, G., Abouddrar, W., Auhammou, J., 2006. Heavy metal contamination from mining sites in South Morocco: 2. Assessment of metalaccumulation and toxicity in plants. *Chemosphere*, 63 (5), 811-817.
- ❖ Schöning, A. and Brümmer, G. W. 2008. Extraction of mobile element fractions in forest soils using ammonium nitrate and ammonium chloride. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171, 392–398.

- ❖ Siebe, Ch. 1994a. Akkumulation, Mobilitat und Verfügbarkeit von Schwermetallen in langjährig mit städtischen Abwässern bewässerten Böden in Zentralmexiko. Stuttgart, Alemania, Hohenheimer Bodenkundliche Hefte, 17, Institut für Bodenkunde und Standortlehre-Universität Hohenheim, 213 p.
- ❖ Siebe, Ch. 1994b. Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el Distrito de Riego 03, Tula, Hidalgo. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 10, 15-21.
- ❖ Siebe, Ch. 1998. Nutrient inputs to soils and their uptake by alfalfa through long-term irrigation with untreated sewage effluent in Mexico. Soil Use and Management, 13, 1-5.
- ❖ Siebe, Ch y Cifuentes, E. 1995. Environmental impact of wastewater irrigation in central México: an Overview. International Journal of Environmental Health Research, 5, 161-173.
- ❖ Smical, A. I., Hotea, V., Oros, V., Juhasz, J., Pop, E., 2008. Studies on transfer and bioaccumulation of heavy metals from soil in to Lettuce. Environmental Engineering and Management Journal. 7 (5), 609-615.
- ❖ Solis, C., Andrade, E., Mireles, A., Reyes-Solis, I. E., Garcia-Calderon, N., Lagunas-Solar, M. C., Piña, C. U. and Flocchinni, R. G. 2005. Distribution of heavy metals in plants cultivated with wastewater irrigated soils during different periods of time. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 241, 351–355.
- ❖ Sposito, G., 2008. The chemistry of soils. 2nd ed. Oxford University Press. New York.

- ❖ Tarradellas J., Bitton G., Russel D., 1996. Soil Ecotoxicology. CRC Lewis Publisher, New York, 400p.
- ❖ Tiller, K.G. 1989. Heavy metals in soil and their environmental significance. *Advances in Soil Science*, 9, 113-142.
- ❖ WHO. 1996. Trace elements in human nutrition and health. World Health Organisation. Geneva.

11. Anexos

Anexo I. Programa de temperatura usada para cuantificar metales en el horno de grafito.

Parametros	Cd en planta	Pb en planta	Cd en NH ₄ NO ₃	Cu en NH ₄ NO ₃
Longitud de onda(nm)	228.8	283.3	228.8	324.8
Slit (nm)	0.7	0.7	0.7	0.7
Modificador	-----NH ₄ H ₂ PO ₄ + MgNO ₃ -----			
Volumen muestra (µL)	20	40	20	20
Tipo lámpara:	----- Cátodo hueco -----			
Corriente de la lámpara (mA)	5	10	5	15
Tiempo de lectura (s)	4	4	4	5
Medición de la señal	----- Altura de pico -----			
Tubo de grafito	----- Tubo de grafito con plataforma-----			
Programa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Calentamiento (s)	Flujo de Argón (mL/min)
Cd planta				
Paso 1	120	40	40	250
Paso 2	700	8	15	250
Paso 3	20	1	10	250
Paso 4	1600	0	5	0
Paso 5	2400	3	3	250
Programa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Calentamiento (s)	Flujo de Argón (mL/min)
Pb planta				
Paso 1	120	40	50	250
Paso 2	700	20	15	250
Paso 3	20	1	10	250
Paso 4	1800	0	5	0
Paso 5	2400	3	3	250
Programa Cd NH ₄ NO ₃	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Calentamiento (s)	Flujo de Argón (mL/min)
Paso 1	130	30	30	250
Paso 2	700	30	20	250
Paso 3	20	1	10	250
Paso 4	1600	0	5	0
Paso 5	2600	4	3	250
Programa Cu NH ₄ NO ₃	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Calentamiento (s)	Flujo de Argon (mL/min)
Paso 1	140	40	40	250
Paso 2	1200	5	20	250
Paso 3	2500	0	5	0
Paso 4	2800	4	3	250

Anexo II. Cuantificación de los elementos y metales pesados determinados en tejido de alfalfa.

Muestra	Suelo	Ca	Mg	Na	K	P	Fe	Mn	Pb	Cd	Cu	Zn
		----- mg g ⁻¹ -----						----- mg kg ⁻¹ -----				
Ajacuba, 3 años riego con agua residual												
Ma 1	VR	13	2.1	2.2	38	3.5	0.11	54	nd	0.06	4.1	22
Ma 2		13	2.1	1.4	34	3.2	0.09	53	0.03	0.08	3.9	21
Ma 3		13	1.9	1.8	33	3.4	0.09	57	nd	0.08	4.5	23
Ma 4		15	2.3	1.5	36	3.3	0.09	60	0.03	0.10	4.2	19
Santiago Tezontlale, 6 años de riego con agua residual												
Ma 5	VR	12	2.1	2.1	34	3.2	0.09	48	0.05	0.06	6.0	22
Ma 6		11	2.0	2.8	33	3.4	0.08	46	0.05	0.08	5.9	22
Ma 7		11	2.0	2.7	32	3.3	0.07	47	0.08	0.07	5.3	19
Ma 8		11	2.2	3.2	35	3.3	0.08	48	0.04	0.07	6.0	19
San José Bojay, 13 años de riego con agua residual												
Ma 9	VR	11	2.1	5.3	27	3.2	0.09	42	0.04	0.04	5.0	20
Ma 10		13	2.2	3.5	30	3.1	0.09	37	0.08	0.07	4.8	21
Ma 11		12	2.2	4.5	32	3.3	0.10	42	0.02	0.04	5.2	19
Ma 12		13	2.1	3.6	26	3.0	0.08	42	0.11	0.04	6.3	22
San José Bojay, 13 años de riego con agua residual												
Ma 13	LP	14	3.4	4.3	24	2.6	0.09	47	nd	0.03	3.8	16
Ma 14		13	3.2	4.3	24	2.7	0.07	37	0.02	0.03	3.9	18
Ma 15		14	3.2	3.8	23	2.5	0.08	45	nd	0.03	3.9	16
Ma 16		14	3.0	3.5	25	2.7	0.08	41	nd	0.02	3.5	16
Bojayito Chico, 85 años de riego con agua residual												
Ma 17	LP	12	2.3	2.3	35	3.7	0.08	38	0.12	0.17	6.3	25
Ma 18		13	2.2	2.7	37	3.5	0.08	37	0.15	0.20	5.9	23
Ma 19		11	2.1	2.4	35	3.7	0.08	39	0.08	0.23	5.6	27
Ma 20		11	2.0	2.4	36	4.0	0.07	38	0.13	0.23	5.7	28
Ulapa-Tezontlale, 4 años de riego con agua residual												
Ma 21	LP	13	3.2	4.1	33	3.3	0.07	47	0.02	0.04	4.0	19
Ma 22		12	3.7	3.2	35	3.3	0.08	50	0.06	0.04	4.0	20
Ma 23		12	3.4	4.4	31	3.1	0.08	52	0.10	0.03	4.5	19
Ma 24		12	3.4	4.3	35	3.2	0.08	46	0.14	0.04	4.3	20
Juandhó, 100 años de riego con agua residual												
Ma 26	LP	15	2.4	2.1	26	2.6	0.10	39	0.06	0.15	6.0	24
Ma 27		13	2.2	2.2	28	2.6	0.08	36	0.11	0.16	5.7	23
Ma 28		14	2.2	2.1	28	2.7	0.09	35	0.13	0.15	6.7	25

Anexo II. Continuación...

Muestra	Suelo	Ca	Mg	Na	K	P	Fe	Mn	Pb	Cd	Cu	Zn
		----- mg g ⁻¹ -----						----- mg kg ⁻¹ -----				
Ulapa, 100 años de riego con agua residual												
Ma 29	VR	11	2.5	5.0	28	3.1	0.08	42	0.14	0.14	6.4	22
Ma 30		11	2.4	3.8	30	3.3	0.08	43	0.16	0.14	5.7	25
Ma 31		11	2.4	4.1	30	3.2	0.07	40	0.12	0.18	6.5	27
Ma 32		11	2.5	4.0	26	2.9	0.07	35	0.13	0.16	6.7	25
Ulapa-Tetepango, 51 años de riego con agua residual												
Ma 33	LP	15	2.2	2.0	25	2.5	0.10	31	0.12	0.20	6.3	29
Ma 34		15	2.4	2.4	25	2.5	0.11	29	0.09	0.21	7.2	31
Ma 35		15	2.2	1.7	26	2.6	0.09	39	0.13	0.15	6.2	26
Ma 36		15	2.1	1.7	26	2.5	0.10	36	0.08	0.20	6.0	27
Bojayito Chico, 85 años de riego con agua residual												
Ma 37	VR	10	3.3	2.7	31	3.6	0.07	43	0.15	0.16	6.2	26
Ma 38		10	3.2	2.4	32	3.6	0.07	39	0.06	0.19	5.9	28
Ma 39		10	3.0	3.3	31	3.7	0.08	44	0.11	0.16	6.1	25
Ma 40		10	3.0	2.5	32	3.6	0.09	45	0.09	0.17	6.0	26
Bojayito Chico, 85 años de riego con agua residual												
Ma 41	LP	13	2.0	2.3	33	3.5	0.09	29	0.13	0.15	6.6	25
Ma 42		13	2.3	2.1	34	3.5	0.08	37	0.05	0.15	7.1	26
Ma 43		11	2.0	2.5	31	3.4	0.07	24	0.10	0.15	5.9	25
Ma 44		11	2.0	2.0	33	3.3	0.09	30	0.13	0.15	6.2	26
Tlaxcoapan, 10 años de riego con agua residual												
Ma 45	VR	12	2.6	2.8	39	3.3	0.07	55	0.03	0.07	3.7	22
Ma 46		11	2.6	2.6	37	3.6	0.07	53	0.07	0.06	4.4	26
Ma 47		10	2.3	2.5	35	3.2	0.06	48	0.02	0.06	4.0	20
Ma 48		11	2.4	2.7	38	3.4	0.06	51	0.08	0.08	4.4	22
Ulapa-Tetepango, 51 años de riego con agua residual												
Ma 49	VR	9	2.5	2.1	32	3.0	0.08	43	0.07	0.13	6.1	21
Ma 50		9	2.5	2.5	34	3.4	0.08	40	0.03	0.08	5.9	23
Ma 51		12	2.3	2.2	39	3.0	0.08	41	0.04	0.13	5.6	21
Ma 52		11	2.5	2.6	39	3.1	0.08	40	0.04	0.11	5.8	21
Vicente Guerrero, 8 años de riego con agua residual												
Ma 53	VR	15	3.5	0.7	28	1.8	0.08	52	nd	0.04	4.8	13
Ma 54		17	3.0	1.2	26	2.0	0.08	45	nd	0.05	3.9	15
Ma 55		15	3.2	1.4	28	1.9	0.08	46	0.09	0.05	6.0	16
Ma 56		17	3.0	0.8	31	1.9	0.08	53	0.07	0.06	5.0	16

Anexo II. Continuación...

Muestra	Suelo	Ca	Mg	Na	K	P	Fe	Mn	Pb	Cd	Cu	Zn
		----- mg g ⁻¹ -----						----- mg kg ⁻¹ -----				
Ulapa 100, años de riego con agua residual												
Ma 57	LP	14	2.8	1.9	39	3.3	0.07	41	0.13	0.19	8.1	27
Ma 58		12	2.5	1.5	36	3.3	0.07	31	0.13	0.17	8.3	27
Ma 59		14	3.1	2.9	39	3.0	0.07	36	0.08	0.19	7.4	26
Ma 60		14	2.9	1.8	39	3.2	0.08	32	0.10	0.22	7.9	30
San José Bojay, 36 años de riego con agua residual												
Ma 61	LP	15	2.6	3.2	30	2.4	0.14	36	nd	0.09	4.6	23
Ma 62		15	2.5	3.4	27	2.6	0.09	34	nd	0.11	4.7	24
Ma 63		15	2.4	3.2	27	2.7	0.10	41	nd	0.10	4.1	18
Ma 64		14	2.3	3.3	28	2.7	0.09	38	nd	0.10	4.0	21
San José Bojay, 36 años de riego con agua residual												
Ma 65	VR	14	2.2	2.8	30	2.8	0.07	37	0.02	0.07	5.2	24
Ma 66		12	2.2	2.3	32	2.8	0.07	34	nd	0.07	4.4	22
Ma 67		14	2.4	3.0	32	3.0	0.07	42	nd	0.09	4.7	20
Ma 68		13	2.2	3.1	32	2.8	0.08	43	0.03	0.07	4.3	18

Anexo III. Resultados de la cuantificación de metales pesados en muestras de grano de maíz.

Muestra	Suelo	Cd	Cu	Zn
		----- mg kg ⁻¹ -----		
Bojayito Chico, 85 años de riego con agua residual				
Mm 1	LP	0.008	1.3	13
Mm 2		0.010	1.2	17
Mm 3		0.002	1.0	15
Mm 4		0.005	0.8	15
San José Bojay, 36 años de riego con agua residual				
Mm 5	LP	0.009	1.4	14
Mm 6		< 0.002	1.7	15
Mm 7		< 0.002	1.8	16
Mm 8		< 0.002	2.0	13
Ulapa, 100 años de riego con agua residual				
Mm 9	LP	0.009	1.4	23
Mm 10		0.007	1.8	22
Bojayito Chico, 85 años de riego con agua residual				
Mm 11	VR	0.006	1.3	16
Mm 12		0.007	1.2	19
Mm 13		0.004	2.1	10
Mm 14		0.004	1.1	17
Juandhó, 100 años de riego con agua residual				
Mm 15	VR	0.004	1.1	19
Mm 16		0.008	2.0	17
Mm 17		0.019	1.4	19
Mm 18		0.010	1.5	17
Juandhó, 100 años de riego con agua residual				
Mm 19	LP	0.004	2.1	19
Mm 20		0.020	1.3	21
Mm 21		0.003	0.9	18
Mm 22		0.007	1.4	20
Ulapa, 100 años de riego con agua residual				
Mm 23	VR	0.003	1.2	31
Mm 24		0.003	1.4	21
Mm 25		0.003	1.1	24
Mm 26		0.003	1.1	22
Ulapa-Tezontlale, 3 años de riego con agua residual				
Mm 27	LP	0.006	1.5	19
Mm 28		0.005	1.2	19
Mm 29		0.032	1.4	19
Mm 30		0.005	1.1	13

Anexo III. Continuación...

Muestra	Suelo	Cd	Cu	Zn
		----- mg kg ⁻¹ -----		
Ulapa-Tezontlale, 4 años de riego con agua residual				
Mm 31	LP	0.004	1.8	19
Mm 32		0.008	2.1	17
Mm 33		0.003	1.9	16
Mm 34		0.004	1.7	14
Ulapa-Tezontlale, 4 años de riego con agua residual				
Mm 35	LP	0.003	1.2	11
Mm 36		0.005	1.2	13
Mm 37		0.004	1.1	13
Mm 38		0.004	1.2	13
Ulapa-Tetepango, 51 años de riego con agua residual				
Mm 39	VR	0.008	1.7	20
Mm 40		0.006	2.0	18
Mm 41		0.007	1.6	16
Mm 42		0.004	1.5	17
Ulapa-Tetepango, 51 años de riego con agua residual				
Mm 43	LP	0.008	3.4	20
Mm 44		0.006	2.7	20
Mm 45		0.007	2.3	17
Mm 46		0.007	3.1	17
San José Bojay, 36 años de riego con agua residual				
Mm 47	VR	0.003	1.3	16
Mm 48		0.005	1.4	16
Mm 49		0.003	1.6	14
Mm 50		0.006	1.7	13
Tetepango El Tigre, cultivo de temporal				
Mm 51	LP	0.005	1.4	17
Mm 52		0.003	1.6	17
Mm 53		0.003	1.7	15
Mm 54		0.003	2.2	19
Tetepango El Tigre, cultivo de temporal				
Mm 55	LP	0.005	2.3	21
Mm 56		0.004	2.3	22
Mm 57		0.003	2.1	25
Mm 58		0.003	2.0	23

Anexo III. Continuación...

Muestra	Suelo	Cd	Cu	Zn
		----- mg kg ⁻¹ -----		
San José Bojay, 13 años de riego con agua residual				
Mm 59	LP	0.004	1.1	14
Mm 60		< 0.002	1.3	13
Mm 61		< 0.002	1.3	14
Mm 62		0.007	1.3	14
San José Bojay, 13 años de riego con agua residual				
Mm 63	LP	0.003	0.8	11
Mm 64		< 0.002	1.1	12
Mm 65		0.002	1.1	13
Mm 66		< 0.002	0.9	13

Anexo IV. Cuantificación de metales extractables con nitrato de amonio 1M.

Muestra	Suelo	Zn	Cu	Cd
		----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ -----		
San José Bojay, 36 años de riego con agua residual				
MC01	VR	41	< 10	< 0.013
MC02		40	< 10	< 0.013
MC03		23	< 10	< 0.013
MC04		31	< 10	< 0.013
San José Bojay, 36 años de riego con agua residual				
MC05	LP	38	40	0.20
MC06		34	53	0.20
MC07		29	24	0.18
MC08		31	20	< 0.013
San José Bojay, 36 años de riego con agua residual				
MC09	LP	28	42	< 0.013
MC10		31	49	0.42
MC11		45	12	0.09
MC12		54	10	0.65
San José Bojay, 13 años de riego con agua residual				
MC13	VR	59	< 10	< 0.013
MC14		54	< 10	< 0.013
MC15		41	< 10	< 0.013
MC16		48	< 10	< 0.013
San José Bojay, 36 años de riego con agua residual				
MC17	LP	61	29	0.33
MC18		57	35	0.46
MC19		60	20	0.08
MC20		41	52	0.31
Bojayito Chico, 85 años de riego con agua residual				
MC21	LP	105	125	3.52
MC22		153	173	7.98
MC23		89	95	3.85
MC24		87	85	4.74
Bojayito Chico, 85 años de riego con agua residual				
MC25	LP	135	52	7.47
MC26		79	65	4.36
MC27		147	49	8.26
MC28		105	47	6.83

Anexo IV. Continuación...

Muestra	Suelo	Zn	Cu	Cd
		----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ -----		
Bojayito Chico, 85 años de riego con agua residual				
MC29	VR	329	98	15.05
MC30		201	125	8.77
MC31		288	61	13.31
MC32		217	59	9.89
Bojayito Chico, 85 años de riego con agua residual				
MC33	LP	82	121	5.10
MC34		71	100	6.40
MC35		91	116	6.86
MC36		84	92	7.55
Ulapa, 100 años de riego con agua residual				
MC37	LP	103	148	6.73
MC38		79	121	4.05
MC39		78	114	6.43
MC40		57	116	3.70
Ulapa, 100 años de riego con agua residual				
MC41	VR	70	50	3.11
MC42		74	73	3.16
MC43		75	93	5.76
MC44		117	112	7.37
Ulapa-Tetepango, 51 años de riego con agua residual				
MC45	VR	52	76	1.94
MC46		52	88	2.14
MC47		41	61	1.31
MC48		60	64	1.17
Ulapa-Tetepango, 51 años de riego con agua residual				
MC49	LP	29	49	1.52
MC50		48	68	1.75
MC51		45	34	1.66
MC52		46	34	1.34
Juandhó, 100 años de riego con agua residual				
MC53	LP	78	118	4.26
MC54		51	104	3.39
MC55		94	114	5.51
MC56		54	93	3.06

Anexo IV. Continuación...

Muestra	Suelo	Zn	Cu	Cd
		----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ -----		
San José Bojay, cultivo de temporal				
MC57	LP	13	34	< 0.013
MC58		20	35	< 0.013
MC59		22	20	< 0.013
MC60		28	32	< 0.013
La Licuadora, 24 años de riego con agua residual				
MC61	VR	52	39	1.05
MC62		111	107	2.63
MC63		56	41	1.29
MC64		62	77	2.30
La Licuadora, 24 años de riego con agua residual				
MC65	LP	42	65	0.89
MC66		53	71	1.07
MC67		56	44	0.48
MC68		55	58	1.12
Ulapa-Tezontlale, 4 años de riego con agua residual				
MC69	LP	27	26	< 0.013
MC70		40	36	0.13
MC71		27	26	< 0.013
MC72		28	37	0.15
Ulapa-Tezontlale, 4 años de riego con agua residual				
MC77	LP	64	12	0.61
MC78		45	15	0.69
MC79		53	13	0.46
MC80		51	5	0.54
Tlaxcoapan, 10 años de riego con agua residual				
MC81	LP	60	7	1.17
MC82		85	29	1.56
MC83		55	26	0.74
MC84		74	9	1.28
Ulapa-Tezontlale, 4 años de riego con agua residual				
MC85	VR	32	7	< 0.013
MC86		36	7	< 0.013
MC87		38	17	< 0.013
MC88		41	9	0.20

Anexo IV. Continuación...

Muestra	Suelo	Zn	Cu	Cd
		----- $\mu\text{g kg}^{-1}$ -----		
Tlaxcoapan, 10 años de riego con agua residual				
MC89	VR	46	9	0.51
MC90		62	11	0.51
MC91		42	16	0.61
MC92		32	9	0.33

Anexo V. Resultados del balance de masa para el cultivo de alfalfa

Sitio	Suelo	Años de riego	Cu 1990 ^a	Cu 2011 ^b	Pb 1990 ^a	Pb 2011 ^a	Zn 1990 ^a	Zn 2011 ^a
San José Bojay	LP	13	2.18	0.74	nd	nd	6.30	3.98
Bojayito Chico	LP	85	2.14	0.70	1.80	0.34	6.12	3.80
Ulapa-Tezontlale	LP	6	2.17	0.73	1.80	0.34	6.25	3.93
Juandhó	LP	100	2.13	0.69	1.80	0.34	6.16	3.84
Ulapa-tetepango	LP	51	2.12	0.68	1.80	0.34	6.07	3.75
Bojayito Chico	LP	85	2.12	0.68	1.80	0.34	6.13	3.81
Ulapa	LP	100	2.09	0.65	1.80	0.34	6.08	3.76
San José Bojay	LP	36	2.17	0.73	nd	nd	6.21	3.89
Ajacuba	VR	3	2.14	0.70	1.80	0.34	6.02	3.70
Santiago Tezontlale	VR	6	2.09	0.65	1.80	0.34	6.04	3.72
San jose Bojay	VR	13	2.10	0.66	1.80	0.34	6.04	3.72
Ulapa	VR	100	2.08	0.64	1.79	0.33	5.92	3.60
Bojayito Chico	VR	85	2.08	0.64	1.80	0.34	5.87	3.55
Tlaxcoapan	VR	10	2.14	0.70	1.80	0.34	5.98	3.66
Ulapa tetepango	VR	51	2.09	0.65	1.80	0.34	6.01	3.69
Vicente Guerrero	VR	8	2.11	0.67	1.80	0.34	6.22	3.90
San José Bojay	VR	36	2.12	0.68	1.80	0.34	6.03	3.71

^a Balance de masas usando concentraciones de metales en el agua de riego medidos en 1990 por Siebe (1994a).

^b Balance de masas usando concentraciones de metales en el agua de riego medidos en 2011.

nd = no determinado.

Anexo VI. Resultados del balance de masa para el cultivo de maíz.

Localidad	Suelo	Años riego	Cu 1990 ^a	Cu 2011 ^b	Zn 1990 ^a	Zn 2011 ^b
Ulapa	LP	100	1.109	0.389	3.03	1.87
Juandhó	LP	100	1.110	0.390	3.05	1.89
Ulapa-Tezontlale	LP	3	1.121	0.401	3.21	2.05
Ulapa-Tezontlale	LP	4	1.112	0.392	3.17	2.01
Ulapa-tezontlale	LP	4	1.112	0.392	3.14	1.98
Ulapa-Tetepango	LP	51	1.096	0.376	3.11	1.95
El Tigre	LP	0	1.125	0.405	3.28	2.12
El tigre	LP	0	1.126	0.406	3.29	2.13
San José Bojay	LP	13	1.117	0.397	3.17	2.01
Ulapa-Tetepango	VR	51	1.116	0.396	3.19	2.03
San Jose Bojay	VR	13	1.116	0.396	3.16	2.00
Bojayito Chico	VR	85	1.110	0.390	3.10	1.94
Juandhó	VR	100	1.111	0.391	3.09	1.93
Ulapa	VR	100	1.107	0.387	2.87	1.71

^a Balance de masas usando concentraciones de metales en el agua de riego medidos en 1990 por Siebe (1994a).

^b Balance de masas usando concentraciones de metales en el agua de riego medidos en 2011.

nd= no determinado.

Anexo VII. Prueba de residuales de las regresiones lineales del balance de masas y metales pesados en función del tiempo de riego.

Regresión lineal	Normalidad de los residuos		Varianza constante	
	Si/No	P valor	Si/No	P valor
Cd alfalfa VR vs Años de riego	Si	0.90	Si	0.91
Cd alfalfa LP vs Años de riego	Si	0.86	Si	0.79
Pb alfalfa VR vs Años de riego	Si	0.93	Si	0.74
Pb alfalfa LP vs Años de riego	Si	0.98	Si	0.06
Cu alfalfa VR vs Años de riego	Si	0.89	Si	0.04
Cu alfalfa LP vs Años de riego	Si	0.75	Si	0.26
Zn alfalfa VR vs Años de riego	Si	0.65	Si	0.64
Zn alfalfa LP vs Años de riego	Si	0.66	Si	0.93
Cd maíz LP vs Años de riego	Si	0.96	Si	0.13
Balance Cu 1990 LP vs Años de riego	Si	0.83	Si	0.21
Balance Cu 2011 LP vs Años de riego	Si	0.83	Si	0.21
Balance Zn 1990 LP vs Años de riego	Si	0.64	si	0.54
Balance Zn 2011 LP vs Años de riego	Si	0.64	si	0.54
Balance Pb 1990 LP vs Años de riego	Si	0.99	si	0.06
Balance Pb 2011 LP vs Años de riego	Si	0.99	si	0.06
Balance Cu 1990 VR vs Años de riego	Si	0.89	Si	0.04
Balance Cu 2011 VR vs Años de riego	Si	0.89	Si	0.04
Balance Zn 1990 VR vs Años de riego	Si	0.65	Si	0.34
Balance Zn 2011 VR vs Años de riego	Si	0.65	Si	0.34
Balance Pb 1990 VR vs Años de riego	Si	0.78	Si	0.46
Balance Pb 2011 VR vs Años de riego	Si	0.78	Si	0.46
Balance Cu 1990 LP vs Años de riego	Si	0.73	Si	0.38
Balance Cu 2011 LP vs Años de riego	Si	0.73	Si	0.38
Balance Zn 1990 LP vs Años de riego	Si	0.89	Si	0.05
Balance Zn 2011 LP vs Años de riego	Si	0.89	Si	0.05
Balance Cu 1990 VR vs Años de riego	Si	0.84	Si	0.05
Balance Cu 2011 VR vs Años de riego	Si	0.84	Si	0.05
Balance Zn 1990 VR vs Años de riego	Si	0.78	Si	0.06
Balance Zn 2011 VR vs Años de riego	Si	0.78	Si	0.06