



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**ACUMULACIÓN DE METALES PESADOS EN EL SISTEMA
AGUA-SUELO-ORGANISMO DEL VALLE DEL MEZQUITAL,
IXMIQUILPAN, HIDALGO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

BIÓLOGA

P R E S E N T A:

ZAMORA GONZALEZ ILSE GABRIELA

Director de tesis:

M. en C. Ramiro Ríos Gómez

Unidad en sistemática vegetal y suelo



Área de investigación:
Ciencias ambientales



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

“ZARAGOZA”

DIRECCIÓN

**JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
P R E S E N T E.**

Comunico a usted que la alumna **ZAMORA GONZÁLEZ ILSE GABRIELA**, con número de cuenta **311297195**, de la carrera de Biología, se le ha fijado el día **26 de noviembre de 2019** a las **09:00 hrs.**, para presentar examen profesional, el cual tendrá lugar en esta Facultad con el siguiente jurado:

- PRESIDENTE** M. en C. FAUSTINO LÓPEZ BARERA
- VOCAL** M. en C. RAMIRO RÍOS GÓMEZ
- SECRETARIO** Dr. GERARDO CRUZ FLORES
- SUPLENTE** Biól. AIDA ZAPATA CRUZ
- SUPLENTE** Biól. IRENE CASTILLO CHAIRES

El título de la tesis que presenta es: **Acumulación de metales pesados en el Sistema Agua-Suelo-Organismo del Valle del Mezquital Ixmiquilpan, Hidalgo.**

Opción de titulación: Tesis.

Agradeceré por anticipado su aceptación y hago propia la ocasión para saludarle.

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”
 Ciudad de México, a 28 de octubre de 2019

DR. VICENTE JESUS HERNÁNDEZ ABAD
 DIRECTOR
 ZARAGOZA
 DIRECCIÓN

RECIBÍ
 OFICINA DE EXÁMENES
 PROFESIONALES Y DE GRADO

VQ. BQ.
 Dr. JOSÉ LUIS GÓMEZ MÁRQUEZ
 JEFE DE CARRERA

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, la Escuela Nacional Preparatoria No. 6 y a la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza por brindarme los conocimientos y herramientas necesarias para el ejercicio profesional de la Biología.

A mi director de tesis, el M. en C. Ramiro Ríos Gómez por respaldar mi interés y posibilidades de desarrollo en las ciencias ambientales, por el apoyo personal y académico que me brindó, por compartir siempre sus conocimientos sin importar la cantidad de veces y por ser una pieza importante en mi formación.

Al Dr. Gilberto Aleman Sancheschulz por su apoyo para comprender y aprender sobre el proceso de digestión ácida, así como sus aportaciones y consejos.

A la Biol. Aida Zapata Cruz por su apoyo en la lectura de muestras en el laboratorio de espectroscopía de absorción atómica, por la paciencia, ayuda y por sus valiosos consejos personales y académicos que aportaron mucho a este trabajo.

A los sinodales M. en C. Faustino López Barrera, Dr. Gerardo Cruz Flores, Biól. Irene Castillo Chaires y el M. en C. Ramiro Ríos Gómez por su puntualidad y las valiosas aportaciones que brindaron para mejorar el trabajo y los conocimientos adquiridos.

Al Biólogo Osvaldo Romero García, por su apoyo, así como sus valiosas aportaciones y contribuciones durante todas las etapas de mi formación universitaria y de la realización de este proyecto que permitieron la conclusión exitosa de la tesis, muchas gracias por las críticas y la exigencia que incrementaron el nivel de mi desempeño y han sido parte fundamental de mi formación y madurez.

Al equipo de laboratorio de la Unidad en sistemática Vegetal y Suelo, por el apoyo en campo y gabinete.

Dedicatorias

A mis amados padres Silvia y Rafael que siempre han hecho todo en la vida para que yo pueda lograr mis metas, me han brindado apoyo y amor incondicional, me han formado como la persona que soy y este logro nunca hubiese sido posible sin ustedes. Gracias por enseñarme que si tengo una meta solo necesito un camino y determinación, así como constancia y perseverancia. Mis logros son suyos.

A mi hermana Sandra Itzel, porque a pesar de que la mayoría del tiempo estemos discutiendo y batallando por cualquier cuestión, sé que, a tu manera, te preocupas por mi bienestar. Muchas gracias por apoyarme a ser yo y por estar conmigo.

A mis abuelos Ofelia Herrera, Luis Zamora, a mi tía Consuelo Herrera † y mis padrinos Víctor Zamora y Mónica Gutiérrez. Muchas gracias por que con su sabiduría influyeron en mi la madurez para lograr todos los objetivos en la vida, es para ustedes está tesis en agradecimiento por su apoyo.

Siempre me motivas a creer en mí y en mi capacidad de hacer las cosas, me has tenido mucha paciencia y me has acompañado a lo largo de este difícil camino. Muchas gracias por todo el apoyo que me brindas para cumplir mis metas, ahora puedo decir que esta tesis lleva mucho de ti. Gracias por estar siempre conmigo y por tu apoyo incondicional, Osvaldo.

A mis amigas Mariana, Haruko, Carolina, Halenia y Yon por ser estar a mi lado en todo momento y ser incondicionales. Aunque sea a distancia, estuvieron presentes en todas las etapas de esta tesis. Gracias por su paciencia, las saranghaeo a todas.

Jenny, Gabito, Vanne, Axel, Ian, Mariana, Ernesto y a todos los valiosos amigos que formé en la carrera y me apoyaron de alguna u otra forma en la realización de la tesis. Me han dado muchos momentos alegres que siempre recordaré a pesar del paso del tiempo.

La ciencia puede haber encontrado una cura para la mayoría de los males; pero no ha encontrado remedio para el peor de todos: la apatía de los seres humanos.

— Helen Keller

ÍNDICE

| | | |
|--------------|---|-----------|
| I. | Agradecimientos | 2 |
| II. | Dedicatorias | 4 |
| III. | Lista de cuadros | 8 |
| IV. | Lista de figuras | 9 |
| V. | Resumen | 10 |
| VI. | Introducción | 11 |
| | Metales pesados..... | 12 |
| | Origen de los metales pesados..... | 14 |
| | Toxicidad de los metales pesados | 16 |
| | Contaminación por metales pesados en México | 19 |
| | Acumulación en el sistema agua-suelo-organismo..... | 21 |
| | Agua residual | 22 |
| | Suelo..... | 26 |
| | Organismo | 34 |
| | Importancia del Valle del Mezquital-Ixmiquilpan, Hidalgo..... | 37 |
| | Normatividad sobre metales pesados..... | 39 |
| VII. | Planteamiento del problema | 41 |
| VIII. | Justificación | 42 |
| IX. | Hipótesis | 43 |
| X. | Objetivos | 44 |
| | General | 44 |
| | Particulares..... | 44 |
| XI. | Metodología | 45 |
| | Zona de Estudio | 45 |
| | Fase de campo..... | 48 |
| | Fase de laboratorio..... | 51 |
| | Caracterización del suelo..... | 51 |
| | Digestión ácida de muestras..... | 52 |

| | |
|--|------------|
| Cuantificación de metales pesados..... | 53 |
| XII. Resultados | 54 |
| Propiedades físicas del suelo..... | 54 |
| Propiedades químicas del suelo | 55 |
| Cuantificación de metales pesados..... | 57 |
| Concentración de metales pesados en agua residual..... | 58 |
| Concentración de metales pesados en suelo agrícola | 62 |
| Concentración de metales pesados en <i>Medicago sativa L.</i> | 66 |
| Concentración de metales pesados en leche bovina..... | 72 |
| Correlaciones entre las concentraciones de metales pesados..... | 75 |
| Síntesis sobre la acumulación de metales pesados | 76 |
| XIII. Análisis de resultados | 80 |
| Concentración de metales pesados en agua residual..... | 80 |
| Concentración de metales pesados en suelo..... | 82 |
| Concentración de metales pesados en <i>Medicago sativa L.</i> | 91 |
| Concentración de metales pesados en leche bovina..... | 93 |
| Síntesis sobre la acumulación de metales pesados | 95 |
| XIV. Conclusiones | 96 |
| XV. Recomendaciones..... | 97 |
| XVI. Referencias | 98 |
| XVII. Anexos | 105 |
| Anexo 1- Matriz de correlación | 105 |

LISTA DE CUADROS

| | |
|--|----|
| Cuadro 1. Orígenes, asimilación y efectos tóxicos del Cd, Cr, Pb y Ni. | 17 |
| Cuadro 2. Tamaño máximo de partículas inorgánicas del suelo según USDA y WRB. | 27 |
| Cuadro 3. Normatividad nacional e internacional de metales pesados para la investigación. .. | 40 |
| Cuadro 4. Técnicas empleadas en la caracterización física y química del suelo..... | 51 |
| Cuadro 5. Condiciones de lectura en el EAA para los metales estudiados. | 53 |
| Cuadro 6. Resultados obtenidos para las propiedades físicas del suelo | 55 |
| Cuadro 7. Resultados obtenidos para las propiedades químicas del suelo..... | 56 |
| Cuadro 8. Correlaciones estadísticamente significativas entre metales. | 75 |
| Cuadro 9. Concentraciones de Cd, Cr, Pb y Ni en agua residual..... | 77 |
| Cuadro 10. Concentraciones de Cd, Cr, Pb y Ni en suelo..... | 77 |
| Cuadro 11. Concentraciones de Cd, Cr, Pb y Ni en hoja de alfalfa..... | 78 |
| Cuadro 12. Concentraciones de Cd, Cr, Pb y Ni en tallo de alfalfa. | 78 |
| Cuadro 13. Concentraciones de Cd, Cr, Pb y Ni en leche bovina..... | 79 |
| Cuadro 14. Solubilidad de los compuestos más comunes en el suelo con Cd, Cr, Pb y Ni | 89 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Fórmula química de los ácidos húmicos..... | 31 |
| Figura 2. Mapa de los puntos de muestreo y superficie de riego agrícola en Ixmiquilpan, Hidalgo. | 46 |
| Figura 3. Mapa de los puntos de muestreo y principales tipos de suelo de Ixmiquilpan, Hidalgo. | 47 |
| Figura 4. Obtención de las muestras de suelo y alfalfa en las parcelas de Ixmiquilpan. | 48 |
| Figura 5. Identificación de <i>Medicago sativa L.</i> y separación de tallo y hoja. | 49 |
| Figura 6. Canales de riego de la zona de estudio. | 49 |
| Figura 7. Visita a los Hatos ganaderos de la región. | 50 |
| Figura 8. Verificación del alimento del ganado. | 50 |
| Figura 9. Gráfica de ejecución de la metodología adaptada en el digestor..... | 52 |
| Figura 10. Comparación de concentraciones de cadmio en el agua residual. | 58 |
| Figura 11. Comparación de concentraciones de cromo en el agua residual. | 59 |
| Figura 12. Comparación de concentraciones de níquel en el agua residual. | 60 |
| Figura 13. Comparación de las concentraciones de plomo en el agua residual. | 61 |
| Figura 14. Comparación de las concentraciones de cadmio en suelo. | 62 |
| Figura 15. Comparación de las concentraciones de cromo en suelo. | 63 |
| Figura 16. Comparación de las concentraciones de níquel en suelo. | 64 |
| Figura 17. Comparación de las concentraciones de plomo en suelo. | 65 |
| Figura 18. Comparación de las concentraciones de cadmio en tallo de alfalfa. | 66 |
| Figura 19. Comparación de las concentraciones de cromo en tallo de alfalfa. | 67 |
| Figura 20. Comparación de las concentraciones de níquel en tallo de alfalfa. | 68 |
| Figura 21. Comparación de las concentraciones de cadmio en hoja de Alfalfa. | 69 |
| Figura 22. Comparación de las concentraciones de cromo en hoja de alfalfa. | 70 |
| Figura 23. Comparación de las concentraciones de níquel en hoja de alfalfa. | 71 |
| Figura 24. Comparación de las concentraciones de cadmio en leche bovina. | 72 |
| Figura 25. Comparación de las concentraciones de cromo en leche bovina. | 73 |
| Figura 26. Comparación de concentraciones de níquel en leche bovina. | 74 |
| Figura 27. Complejos acuosos esperados a formarse con los metales estudiados..... | 81 |
| Figura 28. Representación de enlaces formados entre los metales estudiados, arcillas y ácidos húmicos. | 87 |

RESUMEN

En esta investigación se evaluó la acumulación de cadmio, cromo, plomo y níquel en suelo agrícola, tejido vegetal de *Medicago sativa L.* y leche bovina proveniente de la zona agrícola bajo riego con reutilización de agua residual del municipio de Ixmiquilpan, Hidalgo. La selección de organismos se realizó debido a la importancia económica de los productos para la región y al empleo permanente del agua residual para riego de las parcelas estudiadas.

En la zona de estudio, se realizó un muestreo sistemático dentro de la zona con riego agrícola del municipio donde se colectaron muestras de agua, suelo y alfalfa. La leche bovina fue obtenida de un centro de recolección local en el centro del municipio. A partir de las muestras de suelo se realizó la caracterización edáfica y en la totalidad de las muestras, la liberación de analitos se efectuó por digestión ácida en horno de microondas para la posterior lectura de metales en espectroscopia de absorción atómica de flama.

Los resultados evidenciaron la acumulación de cadmio, cromo y níquel en la totalidad de las muestras estudiadas. En el caso del plomo, fue el de mayor concentración en suelo, pero no fue detectado en alfalfa y leche. A partir de esto se demostró la influencia de la presencia de metales pesados en forraje en la acumulación en los organismos consumidores y la capacidad bioacumuladora de *Medicago sativa L.*

Palabras clave: Metales pesados, Ixmiquilpan, Valle del Mezquital, suelos, *Medicago sativa L.*, agua residual, leche bovina, cadmio, cromo, plomo, níquel.

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son elementos químicos que de forma natural están presentes en la conformación de los minerales, sin embargo, la mayoría de las actividades humanas necesitan de los metales pesados, ya sea para la producción de baterías, ropa y otros productos de alta demanda. Esto provoca que tanto su extracción como su empleo en la industria sean prácticas recurrentes.

Debido a su utilidad, los procesos industriales y las actividades humanas domésticas producen aguas residuales que contienen metales pesados, a las que es complicado darles una disposición final por lo que actualmente, las aguas residuales de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) son reutilizadas para riego agrícola en el Valle del Mezquital.

El municipio de Ixmiquilpan, Hidalgo forma parte del Valle del Mezquital y desde hace aproximadamente 80 años ha utilizado el agua residual de la ZMVM para el riego agrícola de una gran variedad de productos. En esta investigación se evaluó la acumulación de cadmio, cromo, plomo y níquel en suelo agrícola, alfalfa y leche bovina producidas en la zona de riego agrícola con agua residual del municipio.

Con la finalidad de abordar con mayor claridad la dinámica y procesos que regulan la acumulación de metales pesados, el apartado de introducción se dividió en 4 capítulos.

En el capítulo 1 se abordan las generalidades de los metales pesados, su toxicidad y algunos casos de contaminación registrados en México. En el capítulo 2, se aclara la definición de acumulación y se esclarecen los elementos estudiados en cada etapa del sistema agua suelo organismo. Respecto al capítulo 3 se explica la importancia de la zona de estudio y los antecedentes registrados en el Valle del Mezquital. Por último, en el capítulo cuatro se enlistan las normatividades nacionales e internacionales encontradas que regulen a las concentraciones de cadmio, cromo, plomo y níquel en las muestras estudiadas.

METALES PESADOS

La Tierra es el único planeta donde se ha registrado presencia de vida, esto se debe, entre otros factores, a la composición química terrestre. Los elementos químicos son sustancias con número de protones definido en su núcleo atómico y una configuración electrónica particular que les permiten interactuar de formas distintas con otros elementos (IUPAC, 2005).

Los elementos químicos han sido clasificados de varias formas a lo largo del tiempo, sin embargo, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) se encarga de estandarizar los conceptos y clasificaciones de los elementos químicos conforme se obtiene más información sobre ellos. Desde 1959 hasta la versión más reciente de 2005, la IUPAC ha creado reglas sobre la nomenclatura inorgánica publicadas en el libro "*Red Book, Nomenclature of Inorganic Chemistry*" y en él se reconocen tres grupos principales de elementos químicos: Metales, no metales y semi-metales, divididos en 18 familias, sin embargo, en ninguna de las versiones de este libro se brinda una definición exacta para cada grupo, la única definición que se da es para un metal de transición (IUPAC, 1970).

De forma común, a los metales se les reconoce como aquellos elementos que son dúctiles, maleables, con brillo metálico, sólidos a temperatura ambiente, conducen electricidad y calor y forman cationes; además constituyen el grupo más amplio de los elementos químicos. Los no metales no conducen electricidad, no tienen estado sólido definido debido a sus puntos bajos de fusión y ebullición, no son dúctiles ni maleables y forman aniones (Halka y Nordstrom, 2010). Por último, los semi-metales, también conocidos como metaloides son aquellos que comparten características tanto de metales como de no metales, esto significa que no son dúctiles ni maleables, pero son sólidos a temperatura ambiente y lustrosos, algunos conducen electricidad y otros solo lo hacen parcialmente y producen aniones (Jones *et al.*, 2000). Una vez aclaradas las diferencias entre los metales, no metales y metaloides, es posible comprender con mayor claridad el término "metales pesados".

Dentro del grupo de los metales, existen algunos elementos que han destacado sobre los otros, ya sea por su función biológica o por sus propiedades industriales. Uno de los grupos de relevancia biológica son los nutrimentos, que son aquellos metales esenciales para el desarrollo de los organismos, tal es el caso del calcio que forma parte de distintos procesos biológicos o bien el sodio requerido para la regulación de procesos celulares. El grupo de importancia en este trabajo son los metales pesados por estar relacionados con consecuencias dañinas para los organismos, por ejemplo el cadmio que si bien es considerado elemento tóxico, también es necesario en cantidades pequeñas para el desarrollo de algunos organismos como las diatomeas (Lane y Morel, 2000). Antes de introducir las características, concentraciones e importancia de los metales pesados, es necesario esclarecer la definición y alcances del término.

En este estudio, el término metales pesados se ha utilizado para denominar e incluir a los metales tóxicos con densidad atómica mayor a 5 g/cm^3 (Lozet y Mathieu, 1990) sin que exista algún límite estándar. En el siguiente apartado se abordará de forma breve el origen de los metales pesados con la finalidad de hacer más comprensible su presencia en la Tierra.

Origen de los metales pesados

Los metales pesados tienen tanto un origen natural como un origen antropogénico. El origen antropogénico es el de mayor relevancia para este estudio, sin embargo, es necesario esclarecer primero las fuentes naturales de metales pesados para comprender su presencia y relevancia ambiental.

El origen natural de los metales pesados está relacionado con la composición química terrestre. De acuerdo con Morgan y Anders (1980), el hierro, oxígeno, silicio, magnesio, azufre, níquel, calcio y aluminio son constituyentes de aproximadamente el 98.8% de la masa terrestre y los elementos restantes en conjunto forman el 1.2% restante. Esto significa que a pesar de que otros elementos sean los principales constructores de la naturaleza y los de mayor abundancia, los metales pesados pueden encontrarse constantemente en pequeñas concentraciones en el ambiente.

La principal forma en la que se puede encontrar a los metales y metales pesados en la naturaleza es como minerales. Los minerales son sustancias químicas que cristalizan al enfriarse el magma formado de minerales primarios en las rocas, o bien por recristalización a altas temperaturas y presión (Nickel y Grice, 1998).

Se reconocen tres tipos de rocas: magmáticas, sedimentarias y metamórficas. Las rocas ígneas o magmáticas son aquellas que se forman ya sea en el interior de la Tierra o bien cuando la lava emerge a la superficie terrestre y se enfría al contacto con el aire. Las rocas sedimentarias son las que se forman a partir de la acumulación de sedimentos de otras rocas intemperizadas. Las rocas metamórficas son aquellas rocas que una vez formadas son expuestas nuevamente a cambios de temperatura y presión que las transforman en rocas nuevas y distintas (Bradl, 2005). Esto significa que, de forma independiente al proceso de formación de una roca, todas contienen minerales de origen magmático que están conformados ya sea por metales o metales pesados y por ello constituyen la principal fuente natural de estos elementos al ambiente.

A pesar de que los metales pesados son un componente natural de la corteza terrestre, las actividades humanas industriales como la elaboración de plásticos,

vidrio, PVC, cigarrillos, combustibles, baterías, textiles, aleaciones, pinturas y cerámicas provoca que estos elementos sean removidos de sus depósitos naturales y por lo tanto sus concentraciones aumenten en el ambiente (USGS, 2009).

Las aplicaciones de los metales pesados, los vuelven necesarios para el desarrollo de muchos sectores económicos a nivel mundial y esto provoca que conforme la actividad industrial de un país aumenta, de la misma forma lo hagan los procesos de extracción, aprovechamiento y concomitantemente sus concentraciones y disponibilidad en el ambiente. La vía principal por la que estos elementos son obtenidos del subsuelo es a través de la minería, que es un proceso físico y químico que permite aislar al componente o elemento de interés en un estado más puro. Esta práctica ha sido empleada desde tiempo atrás para la obtención de metales preciosos como el oro y plata. El impacto de estas actividades se genera por dos fuentes principales que son los desechos generados por la minería y la dispersión consecuente de metales que ocurre y la contaminación de cuerpos de agua debido a los desechos generados por actividades industriales, no obstante, estas prácticas continúan siendo recurrentes en la sociedad.

La relevancia sobre el uso de los metales pesados y su presencia en concentraciones mayores en el ambiente está relacionada con su toxicidad y su estabilidad química, por tal motivo, en el siguiente apartado se discutirán las consecuencias de la exposición o bien los efectos tóxicos relacionados a estos elementos.

Toxicidad de los metales pesados

Los metales pesados se caracterizan por adoptar formas catiónicas, mismas que les brindan estabilidad en su configuración electrónica una vez que se han complejado, adsorbido o formado un compuesto nuevo. De igual forma, los metales pesados no suelen tener funciones biológicas y por esto no pueden ser metabolizados en su totalidad por los organismos, provocando que se acumulen en el medio en el que se encuentren (Jaishankar *et al.*, 2014).

El principal problema de la acumulación de los metales pesados es su toxicidad. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) (2011) define como toxicidad a los efectos dañinos o adversos causados en un organismo por alguna sustancia o agente químico, físico o biológico. Las consecuencias de la exposición a una sustancia tóxica cambian dependiendo de las características químicas de las sustancias y de la concentración en la que se encuentren, no obstante, generalmente los efectos aumentan a medida que lo hace también la exposición al agente tóxico.

En cuanto a los metales pesados, los efectos tóxicos relacionados a ellos son muy diversos y amplios, abarcan desde erupciones o enfermedades respiratorias hasta envenenamientos potenciales y cáncer, por ello, únicamente se analizan los efectos de los metales abordados en esta investigación.

Los metales elegidos para este estudio fueron el Cd, Cr, Pb y Ni al ser de los metales de mayor abundancia en suelos contaminados por descargas de aguas residuales industriales y por su nivel de toxicidad (Barakat, 2011; Wuana y Okieimen, 2011).

En el cuadro 1 se enlistan los principales sistemas afectados en el cuerpo humano, así como los tipos de cáncer asociados al cadmio (ATSDR, 2012) , cromo (ATSDR, 2000) , plomo (ATSDR, 2007) y níquel (ATSDR, 2005) obtenidos de los perfiles toxicológicos por la Agencia para el Registro de Sustancias Tóxicas y Enfermedades junto a las principales fuentes de origen natural y antropogénico de estos metales.

Cuadro 1. Orígenes, asimilación y efectos tóxicos del Cd, Cr, Pb y Ni.

| Metal pesado | Origen natural | Origen antropogénico | Asimilación | Toxicidad |
|---------------------|---|---|---|--|
| Cadmio | Actividad volcánica, erosión, acumulación en rocas sedimentarias. (USGS, 2009) | Baterías níquel-Cadmio, plásticos, vidrios, pinturas, cerámica, PVC, fertilizantes, cigarrillos, combustibles fósiles, desechos sólidos (ATSDR, 2012). | Inhalación e ingestión (UNEP, 2006). | Cáncer de pulmón, próstata y riñones. Efectos en los sistemas: Respiratorio, gastrointestinal, circulatorio, óseo y renal (ATSDR, 2012). |
| Cromo | Actividad volcánica (USGS, 2009) . | Tintes textiles, acero inoxidable, súper aleaciones, cigarrillos, plásticos, anticorrosivos, tintas, pintura, galvanoplastia, gas natural, aceites y carbón (ATSDR, 2000). | Inhalación, contacto e ingestión (OHCOW, 2005) | Cáncer de pulmón, renal y bronquial. Efectos en los sistemas: respiratorio, gastrointestinal, hematológico, reproductivo, inmunológico y dermatológico (ATSDR, 2000). |
| Plomo | Actividad volcánica y erosión. Galena, anglesita y cerusita (USGS, 2009) . | Baterías de plomo, pinturas, municiones, revestimiento de cables, esmaltes, vidrio, cristales, cigarrillos, estabilizadores de PVC, combustibles con plomo (ATSDR, 2007). | Inhalación, contacto e ingestión (Tong <i>et al.</i> , 2000). | Cáncer cerebral, de estómago, pulmonar, colo-rectal y renal. Efectos en los sistemas: nervioso, hematológico, cardiovascular, reproductivo, inmune y renal (ATSDR, 2007). |
| Níquel | Actividad volcánica, tormentas de arena, restos de meteoritos y nódulos polimetálicos marinos (Agarwal y Goodrich, 2003). | Acero inoxidable, pigmentos metálicos, cigarrillos, baterías níquel-cadmio, implantes dentales y ortopédicos y joyería metálica. Industria: metalúrgica, alimenticia, química, galvanoplástica, cerámica y de construcción (ATSDR, 2005) . | Inhalación, contacto e ingestión (Cempel y Nickel, 2006). | Cáncer pulmonar, nasal y faríngeo. Efectos en los sistemas: inmunológico, dermatológico, respiratorio, cardiovascular, gastrointestinal y hematológico (ATSDR, 2005). |

El cadmio, cromo, plomo y níquel se encuentran dentro del grupo de contaminantes prioritarios en el agua con riesgo ambiental establecido por la Agencia de Protección Ambiental (2014) que engloba aquellas sustancias tóxicas con riesgo de dispersión en el ambiente.

De igual forma la Agencia Internacional de Investigación en Cáncer (IARC, 2012) clasifica a estos elementos como carcinogénicos para el ser humano y animales y sus vías de absorción son muy amplias pues incluyen la absorción cutánea, contacto, inhalación e ingestión de agua o alimentos contaminados.

Como se puede observar, los efectos tóxicos causados por los metales son muy amplios y dependen tanto del comportamiento químico del metal, como de su concentración y de las características fisiológicas de los organismos, es por ello por lo que hasta el momento no se han establecido valores definitivos de ingesta máxima o dosis letales por alguna sociedad internacional.

No obstante, debido a la importancia ambiental de estos elementos, existen algunas normatividades que regulan su presencia en alimentos y otros productos que entran en contacto con el humano y pueden provocar su acumulación en las cadenas tróficas. Para fines de esta investigación, es necesario conocer las normatividades nacionales e internacionales existentes que regulen las concentraciones de cadmio, cromo, plomo y níquel en agua residual, suelo agrícola, alfalfa de consumo ganadero y humano y por último leche bovina; con base en lo anterior, en la siguiente sección se abordará con mayor detalle la información recabada sobre las normatividades existentes.

Contaminación por metales pesados en México

Es importante señalar que en todo el mundo las actividades económicas dependen en gran medida de los metales pesados. En México, la minería es una actividad económica secundaria y presentó la mayor producción entre los años 2003 a 2017 según el Indicador Mensual de la Actividad Industrial por Entidad Federativa (IMAIEF) (INEGI, 2018). Esta actividad genera aportes de metales pesados al ambiente, durante la extracción de minerales y otros metales que demanda la industria, como: oro, plata, plomo, zinc, cobre, antimonio, arsénico, hierro, manganeso, bismuto, cadmio, molibdeno, y se desarrolla principalmente en los estados de Sonora, Zacatecas, Coahuila de Zaragoza, Chihuahua, Durango, San Luis Potosí Guerrero, Colima y Michoacán de Ocampo por su riqueza mineral (INEGI, 2014).

Los metales pesados extraídos son utilizados en una amplia variedad de procesos, principalmente en las industrias manufactureras que incluyen a todas aquellas compañías dedicadas a la transformación mecánica, física o química de materiales o sustancias con el fin de obtener productos nuevos; al ensamble en serie de partes y componentes fabricados; a la reconstrucción en serie de maquinaria y equipo industrial, comercial, de oficina y otros, al acabado de productos manufacturados mediante el teñido, tratamiento calorífico, enchapado y procesos similares, así como a la mezcla de productos para obtener otros diferentes, como aceites, lubricantes, resinas plásticas y fertilizantes (INEGI, 2018).

En México, existe una gran centralización de este tipo de industrias en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), conformada por la Ciudad de México, Estado de México y el municipio de Tizayuca del estado de Hidalgo, donde se produce más del 50% de los desechos industriales contaminantes.

El exceso de actividad industrial y el deficiente manejo de los residuos generados ha provocado que en el territorio nacional se presenten problemas ambientales y sitios contaminados con metales pesados en diferentes localidades.

García-Vargas *et al.* (2007) reportan que, en Torreón, Coahuila, durante el año 2001 se detectaron casos severos de envenenamiento por plomo y cadmio en la población residente aledaña a la fundidora Met-Mex, Peñoles, S.A. de C. V, debido a que trabajó durante más de 80 años sin seguir algún protocolo o regulación ambiental y los metales producto de su actividad se dispersaron y acumularon en los suelos alcanzando concentraciones de 76 ppm de cadmio, 57 ppm de arsénico y 40 ppm de plomo en suelos de la región.

En el estado de Zacatecas, la presa “La Zacatecana” ha sido objeto de estudio por varios años debido a que desde el Virreinato, las haciendas mineras vertían los desechos de la producción de plata en el arroyo principal que alimentaba a la presa (Covarrubias y Cabriales, 2017). Con el paso del tiempo, otras empresas continuaron con esta actividad provocando acumulación de metales pesados en la zona, y los valores de mercurio totales estimados en el subsuelo de la presa alcanzan los 421.084 g/t (Rodríguez, 2012).

Puga *et al.* (2006) reportan que en el suelo de las proximidades de las minas ubicadas en el municipio de San Francisco del Oro del estado de Chihuahua se ha presentado la acumulación de metales pesados como arsénico (3670 ppm), plomo (1000 ppm) y zinc (12050 ppm), ellos proponen someter la zona a procesos de remediación para intentar mitigar el impacto y sus futuras consecuencias.

Estos son algunos ejemplos de casos de acumulación y contaminación posterior que se han presentado en el país y representan el gran impacto de la acumulación de metales pesados en los ecosistemas.

ACUMULACIÓN EN EL SISTEMA AGUA-SUELO-ORGANISMO

Una de las principales problemáticas respecto a los metales pesados, es su facilidad de acumularse en distintos componentes del medio y las cadenas tróficas debido a su nula función biológica y a los efectos tóxicos asociados. Existen tres términos de importancia para esta investigación: bioacumulación, bioconcentración y biomagnificación.

La palabra bioacumulación hace referencia al proceso en el que un contaminante en específico entra en organismos vivos por cualquier medio de asimilación (respiración, ingesta, entre otros) y permanece en sus tejidos sin ser excretado totalmente. Bioconcentración, es un término empleado para hacer referencia al fenómeno en el que el contaminante acumulado se encuentra en mayores concentraciones dentro de los tejidos de un organismo, que en el medio circundante. Por último, la palabra biomagnificación es empleada para referirse al proceso en el que un contaminante se concentra en distintos niveles de las cadenas tróficas, es decir, sus concentraciones aumentan conforme se sube de nivel en la cadena (Blowes *et al.*, 2003).

De forma estricta, no es adecuado emplear el término bioacumulación para estudiar la movilidad de metales pesados en el sistema agua-suelo-organismo al contemplarse elementos abióticos, dado esto, el termino acumulación es idóneo ya que hace referencia a la dinámica y los procesos que pueden afectar la movilidad del cadmio, cromo, plomo y níquel dentro de los elementos que componen al sistema mencionado con anterioridad.

Con la finalidad de abordar de forma más comprensible los procesos y motivos por los cuales los metales pesados pueden permanecer y transportarse en el agua, suelo y organismos vivos, en el siguiente apartado se explicarán algunas generalidades sobre cada componente, así como su relación con los metales pesados.

Agua residual

Las actividades como la minería representan un problema importante para la acumulación de los metales pesados, sin embargo, esta no es la única manera en la que un suelo o un ecosistema puede contaminarse de estos elementos. La gestión de los residuos industriales, en particular del agua residual, representa un gran foco de dispersión y contaminación por metales y este riesgo aumenta cuando el agua residual tiene algún tipo de reutilización.

Las aguas residuales son aguas con carga contaminante producto de actividades antropogénicas como la agricultura, industria y usos domésticos. Existen distintas clasificaciones para el agua residual según su composición química, sin embargo, de forma general se les puede dividir en aguas residuales municipales y aguas residuales industriales.

Las aguas residuales municipales son originadas por actividades domésticas en zonas urbanas o rurales y son recolectadas por sistemas de alcantarillado. Debido a su origen, pueden contener contaminantes como virus, hongos, helmintos, bacterias coliformes y grasas. Por otro lado, las aguas residuales industriales son el producto de actividades como la minería, fabricación de productos, agricultura, ganadería industrializada entre otros que generan compuestos químicos de difícil transformación o degradación (Von Sperling, 2017).

No obstante, a pesar de que las aguas residuales varían en su composición dependiendo de su origen y este factor modifica su nivel de riesgo, uno de los contaminantes que generalmente se puede encontrar en el agua residual municipal e industrial son los metales pesados (Van Loon *et al.*, 1973; Wang *et al.*, 2005).

La presencia de metales pesados en el agua residual representa un problema de difícil solución debido a su gestión y tratamiento. Una de las formas comunes de disponer de las aguas residuales consiste en las descargas directas a cuerpos de agua, no obstante, la consecuencia de esta práctica es la contaminación subsecuente de cuencas y mares. Con la finalidad de mitigar este impacto al

ambiente, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, 2010) ha promovido la reutilización de agua residual para riego agrícola.

Previo a su reutilización, las aguas residuales requieren ser sometidas a tratamientos de saneamiento que consisten en procesos físicos y químicos que disminuyen su riesgo sanitario y ambiental. Existe una gran variedad de tipos de tratamientos y cada uno cumple un fin específico que requiere de materiales distintos para su implementación, no obstante, de forma general se clasifican en preliminares, primarios, secundarios y terciarios.

La finalidad de los tratamientos preliminares es remover los sólidos presentes en el agua tales como materia fecal, plásticos, cartón, madera, telas, entre otros, para que una vez realizado esto, el agua pueda ser sometida a los tratamientos primarios. Los tratamientos primarios se basan principalmente en los procesos de sedimentación y flotación y buscan remover sólidos suspendidos y materia orgánica asociada sin que los contaminantes coloidales o disueltos se vean afectados. Los tratamientos secundarios eliminan sólidos disueltos y materiales coloidales que no eliminan los tratamientos primarios. Finalmente, los tratamientos terciarios son los más avanzados y son una combinación de tratamientos que eliminan compuestos solubles y tóxicos, tales como los metales pesados (Sonune y Ghate, 2004).

La implementación de uno u otro tratamiento depende del tipo de contaminantes presentes en el agua, o bien de la infraestructura y recursos económicos disponibles para esta actividad ya que mientras más avanzado sea el tratamiento, mayor es la inversión requerida y esta es la causa principal de que en los países en desarrollo no se implementen los tratamientos terciarios, lo que significa entonces, que pocas veces el agua residual de estos países alcanza un nivel de saneamiento que elimine los metales pesados de su composición.

En el caso de México, de acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), (2017), únicamente 102 plantas de tratamiento de aguas industriales cuentan con la capacidad para realizar tratamientos terciarios. A su

vez, en las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales, 95% de los métodos empleados son tratamientos primarios y secundarios.

Con base en lo anterior, la SEMARNAT ha establecido en la norma oficial mexicana NOM-CCA-032-ECOL-1993 límites máximos permisibles o valores máximos recomendados para distintos contaminantes como los metales pesados en el agua residual de reutilización agrícola con el propósito de evitar problemas ambientales y sanitarios a corto plazo.

De igual manera, la FAO establece concentraciones máximas recomendadas de metales pesados en agua residual de reutilización agrícola, debido a la importancia toxicológica de los elementos considerados. Más adelante, en la página 38 donde se explica con detalle la normatividad mexicana sobre metales pesados, se enlistan en el cuadro 3 los límites máximos permisibles de cadmio, cromo, plomo y níquel en agua residual para riego agrícola tanto nacionales como internacionales .

No obstante, estas medidas no son suficientes mientras el manejo de las aguas residuales y los tratamientos empleados sean los mismos, ya que a pesar de que la concentración de metales pesados al momento de emplear el agua para riego sea mínima, su uso constante provoca que a largo plazo los metales pesados se incorporen al suelo y por ende sean absorbidos por organismos vegetales que se desarrollen en él. Este tema será abordado con mayor claridad en el apartado referente a suelo dentro de este mismo capítulo.

En México se han realizado diversos estudios donde se comprueba la presencia de metales pesados en el agua residual de reutilización agrícola del país.

Mancilla-Villa *et al.* (2012) analizaron el agua empleada para riego en 17 sitios distintos localizados entre Puebla y Veracruz y reportaron presencia de mercurio, arsénico, cadmio y plomo, no obstante, ninguno de estos metales se encontró en concentraciones superiores a los límites permisibles.

Sarabia-Meléndez *et al.* (2011) reportaron que en el agua de riego utilizada en el Valle de San Luis Potosí se encontró presencia de arsénico, plomo, manganeso, hierro y cobre, no obstante, ninguno de los metales se encontró en concentraciones superiores a las recomendadas para el agua de riego agrícola.

Holguín *et al.* (2006) reportan presencia de arsénico, aluminio, boro, bario, berilio, calcio, cadmio, cobre, cromo, cobalto, hierro, potasio, magnesio, manganeso, molibdeno, sodio, níquel, plomo, selenio, estroncio y zinc en el agua de riego empelada en la localidad de Ojinaga, Chihuahua. De los metales detectados, ninguno se encontró en concentraciones mayores a las permisibles.

El agua residual de reutilización agrícola en México es una mezcla de agua residual doméstica e industrial que si bien puede contener nutrimentos como fósforo, magnesio y nitrógeno que en un principio aumenten la productividad de los cultivos en donde se emplean; también pueden presentar concentraciones de metales pesados que provoquen la contaminación de los suelos receptores y la acumulación en los alimentos cultivados en estas áreas que en última instancia lleguen al humano y provoquen toxicidad, a pesar de que las concentraciones de metales pesados no superen los límites permisibles.

Suelo

El suelo juega un papel muy importante en la acumulación de metales pesados en los ecosistemas y redes tróficas, pues en el caso de la reutilización del agua residual para riego agrícola, es el principal receptor y acumulador de estos contaminantes. Para comprender la forma en que los metales pesados interactúan con el suelo, primero es necesario definirlo y comprender su formación y composición.

El suelo es un sistema abierto, complejo y dinámico en el que ocurren aportes y pérdidas de material de forma constante, así como transformaciones químicas de distintos compuestos debido a las variaciones en su composición. El suelo se conforma por tres fracciones: la sólida, líquida y gaseosa. En la sólida se encuentran los compuestos minerales y orgánicos que influyen en las propiedades del suelo. En la líquida se encuentran los nutrientes y elementos solubles disponibles que interactúan directamente con los organismos vegetales. Por último, la fracción gaseosa se conforma de distintos compuestos productos de la actividad biológica y que interactúan con la atmósfera, tales como el dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno, vapor de agua y metano (Scalenghe, 2006).

A pesar de esta separación entre fracciones, es importante tener en cuenta que los tres componentes del suelo se encuentran en interacción continua y con flujos de material de una fracción a otra, es esta característica la que le brinda fertilidad al suelo, que se define como la capacidad del material edáfico de retener iones en el complejo de cambio e intercambiarlos con los organismos vegetales.

A la fracción sólida del suelo es a la que se le presta mayor atención debido a que conforma aproximadamente 60% del volumen total y su composición química y mineral interactúa con los organismos y por ende modifica la fertilidad del suelo. Esta fracción se compone de una parte inorgánica y una orgánica. La parte inorgánica o mineral está compuesta de tres componentes principales que son: arena, limo y arcilla. Estos componentes se han clasificado de acuerdo al tamaño del diámetro de las partículas que los conforman independiente de su composición química por el departamento de agricultura de estados unidos

(USDA por sus siglas en inglés) en su clasificación del suelo *Soil Taxonomy, A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys* así como por la unión internacional de ciencias del suelo (IUSS por sus siglas en inglés) en su clasificación del suelo *World Reference Base for Soil Resources (WRB)* como se observa en el cuadro 2.

Cuadro 2. Tamaño máximo de partículas inorgánicas del suelo según USDA y WRB.

| Partícula | Diámetro máximo (mm) WRB ¹ | Diámetro máximo (mm) USDA ² |
|------------------|---------------------------------------|--|
| Arena muy gruesa | 2.00 | 2.00 |
| Arena gruesa | 1.25 | 1.00 |
| Arena media | 0.63 | 0.50 |
| Arena fina | 0.2 | 0.25 |
| Arena muy fina | 0.125 | 0.10 |
| Limo grueso | 0.063 | 0.050 |
| Limo fino | 0.02 | 0.02 |
| Arcilla | 0.002 | 0.002 |

1. Límite establecido por la IUSS (2014). 2. Límite establecido por la USDA (1999)

A pesar de que la clasificación de las partículas del suelo se basa en su diámetro sin tomar en cuenta la composición química es importante considerar que la arena y el limo usualmente se reconocen como material geológico intemperizado compuesto generalmente de cuarzo y otros materiales químicamente inactivos, mientras que las arcillas constituyen la parte inorgánica del suelo químicamente activa, de carga negativa, brindada por su composición mineral que interactúa con iones y nutrimentos presentes en el suelo (Brady y Weil, 2008).

Por otro lado, la parte orgánica del suelo de la fracción sólida corresponde a la materia orgánica y al humus presente. La materia orgánica es la mezcla de organismos vivos que habitan en el suelo y los productos de su metabolismo, así como los restos de organismos muertos, mientras que el humus o materia orgánica humificada, corresponde a la parte de la materia orgánica en las últimas

etapas de su proceso de descomposición y por ende es químicamente más activa. Debido a la composición química de los organismos, el aporte o incremento de materia orgánica en el suelo promueve una mayor presencia de elementos como el carbono, oxígeno, hidrógeno, azufre, potasio, fósforo, calcio, magnesio, nitrógeno y otros nutrimentos fundamentales para el desarrollo de nuevos organismos vegetales (Bot y Benites, 2005).

Respecto a la formación del suelo o edafogénesis, es un proceso geológico largo y lento que ocurre cuando las rocas y minerales sufren intemperismo físico, químico o biológico y los materiales resultantes se vuelven parte del material edáfico en una zona determinada (Buol, 2006). Una gran variedad de factores influye en este proceso como el clima, la topografía, la roca madre o material parental, la intensidad y tipo de intemperismo e incluso la actividad biológica (Buol *et al.*, 2011). Así mismo, los suelos adquieren distintas profundidades conforme los materiales depositados aumentan con el paso del tiempo y promueven la formación de los horizontes del suelo.

La composición orgánica y mineral del suelo, así como los procesos naturales que en un momento determinado ocurren en él influyen en su comportamiento. Por ello, con el propósito de facilitar el estudio de los factores y variables que influyen en el comportamiento edáfico, se han establecido las propiedades del suelo.

Las propiedades del suelo son aquellos parámetros que influyen en su fertilidad, así como a su capacidad de retener e intercambiar iones con organismos vegetales y son dadas por la composición química y mineralógica del suelo, por ello se les divide en físicas y químicas. Las propiedades físicas hacen referencia tanto a la estructura como a la composición mineral y las de principal importancia para esta investigación son la textura, densidad, porosidad, y retención de humedad. Por otra parte, las propiedades químicas del suelo hacen referencia al contenido de carbono y otros elementos, así como la retención que el suelo ejerce sobre ellos y las de principal importancia para esta investigación son la capacidad de intercambio catiónico (CIC), cantidad de materia orgánica (MO), potencial de hidrógeno (pH) y conductividad eléctrica (CE). En el siguiente apartado se explicará brevemente y de forma general cada propiedad.

La textura es la propiedad que expresa la proporción en la que se encuentra en un suelo determinado los componentes inorgánicos de la fracción sólida del suelo: arena, limo y arcilla. Como se observa en el cuadro 2, diversas organizaciones como el Departamento de Agricultura de Estados Unidos (USDA por sus siglas en inglés) en su clasificación del suelo *Soil Taxonomy, A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys* así como la unión internacional de ciencias del suelo (IUSS por sus siglas en inglés) en su clasificación del suelo *World Reference Base for Soil Resources (WRB)* categorizan la arena, limo y arcilla de forma distinta y dependiendo de la cantidad de estos componentes presentes, al suelo estudiado se le asigna un nombre o clase textural. Dependiendo de la metodología usada para conocer esta propiedad, pueden existir variaciones en los resultados, sin embargo, conocer la clase textural del suelo ofrece una aproximación a la composición física del mismo y por ende de la influencia que ejerce la parte mineral en la retención de contaminantes.

El espacio poroso (EP) representa una medida del porcentaje de espacio vacío disponible entre las partículas minerales del suelo. Existen dos tipos de poros, los macro y microporos. Los macro poros, como su nombre lo indica, son de mayor tamaño y son más frecuentes cuando las partículas del suelo tienen un diámetro grande, tal es el caso de la arena y el limo, en cambio cuando el suelo está compuesto principalmente por arcillas, debido a su diámetro pequeño, los espacios vacíos entre estas partículas son menores y por lo tanto se les denomina microporos. Una alta cantidad de macroporos provoca buen intercambio gaseoso, menor conductividad térmica, mejor drenaje, menor evaporación de la humedad y en suma se favorecen las condiciones de oxidación de los metales, mientras que una alta cantidad de microporos puede propiciar una alta compactación del suelo ya que provoca que el agua se estanque al no tener un drenaje adecuado favoreciendo las condiciones reductoras y la anaerobiosis de los microorganismos del medio edáfico, además disminuye el espacio disponible para el desarrollo de sistema radical (Carter y Gregorich, 2008).

No existe un rango específico que determine si la cantidad de espacio poroso encontrada es alta o baja, sin embargo, se considera que un suelo con 50% de EP tiene un valor promedio y óptimo de aeración (Foth, 1978).

La densidad es una medida que representa la masa por unidad de volumen de un cuerpo en específico. En el caso del suelo, representa la cantidad de masa por volumen de una muestra de suelo seco. Existen dos tipos de densidad calculable en el laboratorio, la densidad aparente y la densidad real. La densidad aparente considera el volumen ocupado por los sólidos del suelo y el espacio poroso presente entre las partículas por lo que es una medida variable; la densidad real no toma en cuenta la cantidad de espacio poroso por lo que suele ser muy similar en un mismo tipo de suelo (Hao *et al.*, 2008).

La densidad aparente y densidad real son medidas poco variables entre clases texturales, no obstante, son medidas necesarias para conocer la cantidad de espacio poroso presente y por tanto tener un indicio de la aeración, drenaje y condiciones para el desarrollo de raíces de los organismos vegetales y la estructura del suelo, debido a que estos factores pueden verse afectados dependiendo de la labranza o prácticas agrícolas empleadas, además de influenciar las condiciones óxido-reductoras del suelo y con ello en la especiación de los metales pesados y su disponibilidad para los seres vivos.

La materia orgánica corresponde a la parte del suelo compuesta por organismos vivos y los productos de su metabolismo, así como restos de organismos muertos y los productos de sus procesos de descomposición. Si bien el término “materia orgánica” engloba tanto a la materia viva como la materia muerta en sus diferentes estados de descomposición, el humus o materia orgánica humificada corresponde únicamente a la materia orgánica que se encuentra en las últimas etapas del proceso de descomposición y que permite la síntesis de sustancias húmicas como los ácidos húmicos y ácidos fúlvicos que son compuestos orgánicos solubles a distintos rangos de pH (Foth, 1978). La composición química del humus le brinda alta importancia en los procesos de retención iónica, sin embargo, debido a su compleja composición es difícil establecer una fórmula exacta. Para propósitos de esta investigación, se empleó la fórmula propuesta por Stevenson (1994), ilustrada a detalle en la figura 1.

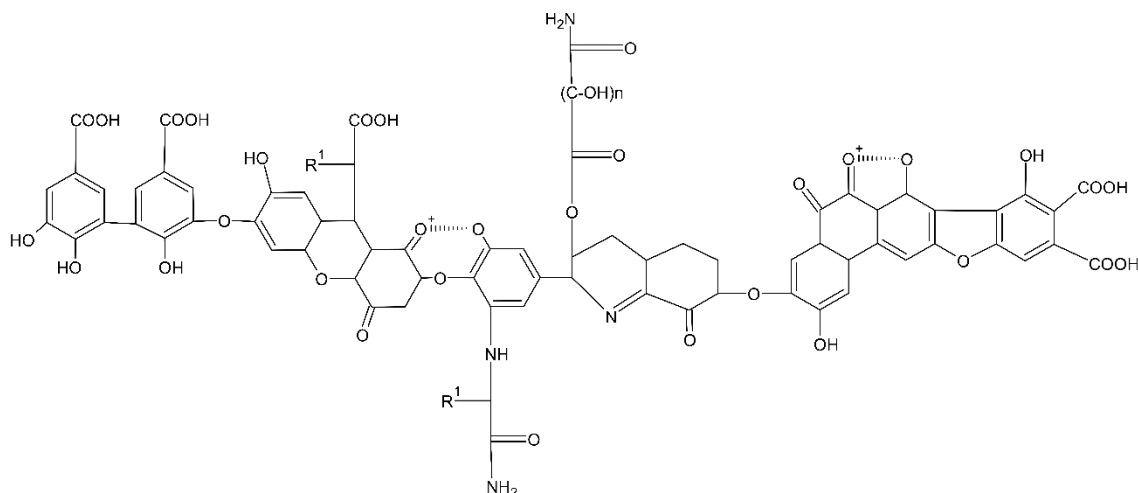


Figura 1. Fórmula química de los ácidos húmicos. Se ilustra la fórmula de los ácidos húmicos propuesta por Stevenson (1992), reinterpretada por medio del *software* ACD/ChemSketch (2019) .

Como se observa en la figura 1, en la fórmula de los ácidos húmicos existen diversos grupos funcionales, entre los que predominan el hidroxilo y carboxilo. Esta característica provoca que la materia orgánica al igual que la textura estén teóricamente relacionadas con la capacidad de intercambio catiónico del suelo.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es quizá de las propiedades más importantes y estudiadas del suelo debido a su relación con el estado nutrimental de los organismos vegetales, de igual forma, es de las propiedades más complejas. La CIC se define como la cantidad de cationes que pueden ser retenidos en la superficie de las partículas de carga negativa del suelo (Brady y Weil, 2008), esto quiere decir, que por medio de la medición de la CIC se logra tener una aproximación de la capacidad del suelo de almacenar metales pesados, que se encuentren disponibles en el suelo para ser absorbidos por los organismos vegetales. En este sentido, otra cantidad importante de iones disponibles para los organismos es la parte disuelta en la solución del suelo y que se encuentra siempre en equilibrio con la cantidad retenida en el complejo de cambio. Las arcillas, así como la cantidad de materia orgánica influyen en la CIC por lo que, a mayor cantidad de estas dos moléculas, se ven favorecidas las condiciones de intercambio catiónico.

El tipo de arcilla y de humus así como sus cantidades presentes en el suelo determinan su capacidad para que este cuerpo natural tenga la capacidad de adsorber, intercambiar, acomplejar y por ende retirar de la solución a los metales

pesados. No se debe olvidar que cada tipo de arcilla tiene una distinta afinidad por los metales pesados, esto mismo sucede con el humus del suelo, donde dependiendo del grupo funcional con el que el metal interactúa, se forma un enlace con mayor o menor estabilidad.

El pH o potencial de hidrógeno se define como el logaritmo negativo de la concentración molar de iones hidrógeno en una sustancia que se interpreta como el nivel de acidez o alcalinidad. La escala de pH abarca el intervalo del 0 al 14 con rangos de 0 a 6 considerado como ácido, 7 como neutro y de 8 a 14 como alcalino. En el caso del suelo, el pH es una medida que permite generar un panorama más amplio sobre la disponibilidad que tienen determinados iones para su absorción por las plantas, el nivel de compactación del suelo, la presencia o ausencia de microorganismos, así como la dominancia de los procesos de precipitación o adsorción (Brady y Weil, 2008). No obstante, el pH no es un valor estable y puede verse modificado por una amplia variedad de factores químicos que incluyen la composición mineral del suelo. Dado esto, las variaciones en el nivel de acidez o alcalinidad del suelo influyen en la solubilidad de los compuestos formados en la solución del suelo, por lo que en rangos de pH donde se vea favorecida la disolución de sales metálicas, se propicia la absorción de metales pesados por organismos vegetales (Foth, 1978).

Por último, la conductividad eléctrica es la capacidad que tiene un material para conducir una corriente eléctrica a través de él. En el caso del agua, algunas sales pueden ser disueltas provocando liberación de iones y con esto un aumento en la conductividad eléctrica. Por tal motivo, la medida de la conductividad eléctrica de la fracción líquida del suelo permite tener un aproximado de la cantidad de sales presentes en él. Conocer la cantidad de sales en el suelo, así como el nivel de solubilidad de las sales metálicas en el agua, permite ampliar el panorama sobre la disponibilidad de metales pesados (Shrivastava y Kumar, 2015).

Una vez comprendidas las generalidades de las propiedades del suelo, resulta evidente la importancia de caracterizar el suelo, es decir conocer el estado de sus propiedades, pues las variaciones en ellas tienen repercusiones en la absorción de metales pesados.

Las formas catiónicas que adoptan los metales pesados favorecen a que su comportamiento químico sea similar al de los nutrimentos y por ello el estudio de las propiedades del suelo permite comprender las interacciones entre ellos, la absorción por organismos vegetales y la acumulación en los ecosistemas. Así mismo, diversas investigaciones han reportado la posible correlación que existe entre la acumulación de metales pesados y las propiedades del suelo, sin especificar valores exactos que permitan corroborar este fenómeno.

Sauerbeck (1991) realizó pruebas controladas en *Triticum aestivum L.*, *Avena sativa L.*, *Zea mays L.*, *Spinacia oleracea L.*, *Lactuca sativa L.*, *Phaseolus vulgaris L.*, *Daucus carota L.* y *Apium graveolens L.* desarrollados en suelos obtenidos de campos experimentales de Alemania. A partir de esta investigación, reportaron que el pH, la textura y la CIC fueron las propiedades con mayor relación en la absorción de cadmio y zinc.

Nan *et al.* (2002) analizaron muestras de *Triticum aestivum L.* desarrollado en suelos calcáreos cercanos a la mina de la prefectura de Baiyin en China y reportaron una relación del pH y el contenido de cadmio encontrado en los granos de trigo. Así mismo, reportaron que es posible predecir el contenido de cadmio y plomo en los granos del trigo a partir del contenido total de metales pesados en el suelo en el que se desarrollan

Zeng *et al.* (2011) evaluaron la relación entre el pH y materia orgánica con el contenido de Cr, Cu, Fe, Mn, Pb en *Oryza sativa* desarrollado en tres prefecturas distintas de China y reportaron una correlación positiva entre el contenido de metales en la planta y el nivel de pH así como una correlación positiva entre el contenido de metales en la planta y el contenido de materia orgánica.

La acumulación de metales pesados en el suelo y su relación con las propiedades de este no afecta únicamente al material edáfico. Los organismos desarrollados en él se ven afectados por la disponibilidad de metales pesados, por ello en el siguiente tema se hablará sobre los organismos elegidos en esta investigación y el enfoque que se decidió tomar para el estudio de la acumulación en ellos.

Organismo

La acumulación de metales pesados es un proceso que ocurre en distintos niveles de un ecosistema, hasta el momento se han discutido las condiciones que favorecen que este proceso ocurra en el suelo a partir de la reutilización del agua residual debido a su contenido contaminante, no obstante, es necesario discutir el proceso a nivel organismo.

En esta investigación, el organismo elegido fue la alfalfa o *Medicago sativa L.*, Considerando que el uso de agua residual para cultivo se utiliza en distintas zonas del mundo, las especies afectadas por esta práctica son muy variadas, sin embargo, en este trabajo se decidió estudiar a la alfalfa debido a su uso humano y forrajero. Así mismo, se decidió estudiar la presencia de metales pesados en leche cruda obtenida de *Bos taurus L.* (vaca común) de la zona de estudio y se incluye dentro del componente organismo, al ser una secreción producida por un organismo consumidor.

La cuantificación de metales pesados en leche se realizó con la finalidad de analizar la acumulación de los metales pesados en animales consumidores de la alfalfa producida con agua residual. Dado lo anterior, en este tema se hablará de las generalidades de *Medicago sativa L.* y algunos antecedentes de acumulación tanto en la alfalfa como en la leche bovina.

Medicago sativa L. o alfalfa es una dicotiledónea, herbácea, perenne perteneciente al grupo de las leguminosas, tiene una distribución cosmopolita al ser cultivada en distintas partes del mundo y su ciclo de vida dura entre 8 a 20 años. La alfalfa es usada de forma principal como alimento para el ganado bovino, también se le ha relacionado con otros beneficios para los cultivos como fijación de nitrógeno, protección de la erosión del suelo, mejoras en las propiedades del suelo, reducción en el lixiviado de nutrimentos, entre otros (Maxted y Bennett, 2001), así mismo, es una planta de consumo humano debido a sus usos etnobotánicos y su posible relación en el alivio de enfermedades crónicas (Bora y Sharma, 2011).

En cuanto a su producción en México, el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP) reporta en el Atlas agroalimentario 2012 -2018 un promedio de producción de 30 millones 950 mil toneladas a nivel nacional en los últimos 10 años. De este volumen total, los estados líderes productores son Chihuahua, que tuvo un aporte de 7,653,744 toneladas en el 2017 e Hidalgo, que tuvo una producción de 4,607,135 toneladas en promedio del mismo periodo (SIAP, 2018).

Debido a su demanda en la crianza de ganado bovino, la alfalfa nacional no solo es consumida en México, un volumen aproximado de 4,354 toneladas es exportado a otros países. Como ejemplo de ello se encuentran Estados Unidos, Emiratos Árabes Unidos, Japón, China y Corea del Sur que son los principales consumidores extranjeros de la Alfalfa producida en México (SIAP, 2018). Esto implica que cualquier contaminante como los metales pesados, que esté presente en los tejidos de *Medicago sativa L.* producida en el territorio nacional no afectará únicamente al ganado y ambiente en la zona de cultivo, es decir que se favorece la dispersión de los metales pesados a otros lugares del país o del mundo y por ende su acumulación en las redes tróficas.

Los estudios sobre la presencia de metales pesados en la alfalfa tienen mayor enfoque en los efectos tóxicos para el organismo y sus implicaciones en el desarrollo de la planta, esto significa que existen pocos o nulos estudios sobre los procesos que influyen y favorecen la acumulación de metales pesados en los tejidos de *Medicago sativa L.* No obstante, si existen registros previos sobre la acumulación de metales pesados en alfalfa favorecidos por aportes externos

Peralta *et al.* (2001) evaluaron el crecimiento y la germinación de semillas de alfalfa en presencia de Cd, Cr, Cu, Ni y Zn en un intervalo de concentraciones de 0 a 40 partes por millón (ppm) y reportaron que muchos de los organismos no sobrevivieron a más de la segunda semana debido a la toxicidad de estos elementos. Así mismo, encontraron diferencias significativas ($p < 0.05$) entre los porcentajes de absorción de metales pesados de las raíces y el eje tallo-hoja.

Carrillo y Cajuste (1992) evaluaron las concentraciones de Cd, Cr, y Pb en alfalfa irrigada con agua residual cultivada en el distrito de riego 03 en el estado de

Hidalgo, México. Evaluaron agua residual poco, medianamente y muy contaminada y reportaron que, a mayor cantidad de contaminantes en el agua de riego, mayor concentración de metales presentes en la alfalfa, en concentraciones de incluso 4.0 mg/kg de Cd, 21.5 mg/kg de Pb y 6.0 mg/Kg de Cr.

La presencia y acumulación de metales pesados en la alfalfa común implica la posible acumulación en los organismos consumidores, que incluyen al ganado bovino, ovino, porcino y caballos, e incluso en humanos al ser un consumidor directo. Luego entonces, los organismos consumidores de alfalfa pueden estar expuestos a la acumulación de metales en sus tejidos e incluso en sus excreciones, por lo que, en los subproductos obtenidos a partir del ganado, como la leche bovina, también puede ocurrir la acumulación de metales pesados.

En México, se tuvo un promedio de producción de 11,029 millones de litros de leche bovina en el periodo de 2012 a 2018; de este total, aproximadamente un cuarto fue exportado a distintos países, principalmente a Venezuela (SIAP, 2018). A pesar de que el estado de Hidalgo no figura dentro de los 10 principales productores de leche, el municipio de Ixmiquilpan es el cuarto principal productor para el total generado de este estado, con un volumen de 21,107 miles de litros en el 2018 (SIAP, 2019) por lo que la producción de leche bovina en la zona de estudio es importante para la economía local.

Previos estudios como el realizado por Castro-González *et al.* (2018) quienes determinaron la presencia de Cd, Pb, Ni, Cu, Cr, Zn y As en leche de vaca producida por ganado consumidor de alfalfa irrigada con agua residual de los estados de Puebla y Tlaxcala han concluido que la alfalfa acumula metales pesados en las partes comestibles por el ganado y esto provoca que la leche producida contenga elementos como el As.

Dado lo anterior, resulta de suma importancia conocer las situaciones que han perturbado la zona de estudio, su grado de contaminación y los procesos que pueden regular la acumulación de metales pesados en el medio circundante.

IMPORTANCIA DEL VALLE DEL MEZQUITAL-IXMIQUILPAN, HIDALGO

El municipio de Ixmiquilpan es parte del estado de Hidalgo y junto con los municipios de Alfajayucan, Cardonal, Chilcuautla conforma la zona denominada como Valle del Mezquital. El Valle del Mezquital ha sido el desagüe principal de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) desde hace largo tiempo.

Previo al porfiriato, las inundaciones eran recurrentes en la ZMVM, tanto de agua pluvial como de agua residual; por ello se creó una zanja que permitiese liberar el excedente de agua en la ciudad y se denominó como “El tajo de Nochistongo”.

El tajo de Nochistongo comenzó a fungir como desagüe desde 1607, sin embargo, fue hasta 1900 que su infraestructura se terminó de construir (Aguilar *et al.*, 2007). Desde su implementación, este tajo permitió que el agua fluyera del centro del país hasta el Valle del Mezquital donde comenzó a ser aprovechada por la gente local con fines agrícolas debido a la aridez natural de la zona que impedía un aprovechamiento óptimo de la tierra. Conforme la población de la ZMVM aumentó, de igual forma lo hizo la producción de aguas residuales por lo que fue necesaria la construcción del “Gran canal de desagüe” y el “Emisor central”, con la finalidad de evacuar el agua residual del centro del país de forma más eficiente. En la actualidad, Mediante estos tres canales se gestiona y se bombea el agua residual fuera de la ZMVM, desemboca en el río Tula y llega a su destino final que es el Golfo de México. Pese a ello, el agua residual de estos canales es reutilizada para distintos fines, entre los que se encuentra el riego agrícola en el Valle del Mezquital con la intención tanto de evitar el aporte de contaminantes al océano, así como de permitir el cultivo de alimentos que se ve limitado por la falta de agua en la zona.

En primera instancia resultaría beneficioso la reutilización del agua residual tanto para fines ambientales como de fertilidad de los suelos, sin embargo, el problema principal que se presenta con esta práctica es la composición química del agua residual, la falta de tratamiento previo y la presencia de metales pesados que se ha discutido en capítulos previos. En el caso del Valle del Mezquital, resulta evidente la importancia del estudio de esta zona debido al largo tiempo en el que sus suelos se han visto expuestos al aporte de metales pesados por el uso de

agua residual. Si bien es importante considerar que la composición química del agua de reutilización agrícola ha cambiado conforme lo ha hecho el avance industrial, también es imprescindible tomar en cuenta la cantidad de tiempo en la que la zona se ha visto expuesta y que municipios como Ixmiquilpan fungen entre los principales productores de lácteos, ganado y forraje que se distribuyen a distintas zonas dentro y fuera del país, por lo que el riesgo de toxicidad a largo plazo provocado por la acumulación de metales pesados en las redes tróficas y la dispersión de metales pesados en otros organismos es alto y continua en aumento mientras la gestión del agua residual sea la misma en la ZMVM.

Debido a este fenómeno, el Valle del Mezquital ha sido objeto de estudio de la acumulación de metales pesados por otros investigadores. Siebe (1994) evaluó la acumulación y disponibilidad de metales pesados en distintos tipos de suelo del estado de Hidalgo que estuvieron expuestos a irrigación de agua residual y concluyó que existe una influencia altamente significativa ($p < 0.01$) en el uso de agua residual y la acumulación de Cd, Pb y Zn en suelos, así como no hubo una influencia evidente del tipo de suelo en la acumulación de metales pesados.

Prieto-García *et al.* (2007) analizaron la presencia de metales pesados (Cd, Cr y Pb) en cultivos de haba, frijol, maíz, trigo, cebada, nopal y maguey de los municipios de Actopan e Ixmiquilpan, Hidalgo y reportaron que el plomo fue el metal presente en todos los cultivos estudiados, en concentraciones que superan los límites permisibles en intervalos de 5.36 a 29.58 mg/kg.

Prieto García *et al.* (2005) realizaron la extracción secuencial de metales pesados (Pb, Cr, Cd, Ca, Mg, K y Na) en suelos de Actopan e Ixmiquilpan y encontraron evidencias de acumulación de Pb y Cr en la fracción soluble del suelo en concentraciones máximas de 10.94 y 4.15 mg/kg respectivamente.

No obstante, poca atención se ha prestado a la relación presente entre el forraje y los productos de la zona con la acumulación de metales pesados y las propiedades físicas y químicas en los suelos que permitan entender la complejidad y dinámica de estos elementos en el ambiente.

NORMATIVIDAD SOBRE METALES PESADOS

Debido a la evidente toxicidad de los metales pesados, y la gravedad de las enfermedades ligadas a su exposición, diversas organizaciones han establecido regulaciones a las concentraciones de metales pesados en algunos productos.

Se recabó la información respecto a la normatividad mexicana e internacional disponible para la evaluación de metales pesados en las muestras estudiadas en esta investigación y se encontró que existen pocas normas que se ajusten por completo a los objetivos planteados. En el cuadro 3, se enlistan los límites máximos permisibles encontrados que fueron considerados en este estudio.

Respecto a la normatividad en agua residual con reuso agrícola, en México se ha implementado la Norma Oficial Mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996) que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Esta norma contempla las concentraciones de varios metales esperadas en las aguas residuales de reutilización agrícola, entre los que se incluye el cadmio, cromo, plomo y níquel (cuadro 3).

En cuanto a las normas internacionales, la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, por sus siglas en inglés) en el documento *Wastewater treatment and use in agriculture* (1992) establece concentraciones máximas recomendadas de varios contaminantes para el agua residual de reutilización agrícola, entre los que se incluye en cadmio, cromo, plomo y níquel.

En lo que concierne al suelo, hasta el momento no se cuenta con normatividad mexicana que regule las concentraciones de metales pesados permisibles en suelos agrícolas, únicamente se han establecido la Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002 que establece las especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes en lodos y biosólidos para su aprovechamiento y disposición final, así como la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, que establece los criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio,

cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. A pesar de que ambas normas contemplan al cadmio, cromo, plomo y níquel, no son compatibles con los propósitos de esta investigación, por lo que no serán contempladas en la evaluación de resultados.

Así mismo, hasta el momento no se cuenta con normatividad internacional que regule las concentraciones de metales pesadas en suelos con actividad agrícola, sin embargo, el gobierno de Japón cuenta con los estándares de calidad ambiental de suelos para alimentos del ministerio del ambiente (Kankyo-sho, 1994), dentro de estos estándares, únicamente se incluyen al cadmio y plomo del grupo de los metales elegidos, por lo que ambos valores fueron empleados como un punto de referencia.

Respecto a *Medicago sativa L.* no se cuenta con regulaciones nacionales ni internacionales sobre los límites máximos permisibles al ser usada como forraje o para consumo humano, por lo que no se cuenta con un punto de referencia legal para esta investigación.

Por último, en el caso de la leche en México se cuenta con la Norma Oficial Mexicana NOM-184-SSA1-2002 que establece las especificaciones sanitarias de Productos y servicios de leche, fórmula láctea y producto lácteo combinado, sin embargo, de los metales elegidos, esta norma únicamente contempla al plomo. De igual forma, la normatividad internacional no establece límites permisibles para las concentraciones de cadmio, cromo, plomo y níquel en leche no pasteurizada.

Cuadro 3. Normatividad nacional e internacional de metales pesados para la investigación.

| Metal pesado | Límite NOM agua residual (mg/L) | Límite FAO agua residual (mg/L) | Límite suelo ministerio de Japón (mg/kg) | Límite NOM leche bovina (mg/L) |
|--------------|---------------------------------|---------------------------------|--|--------------------------------|
| Cadmio | 0.2 | 0.01 | 0.01 | NA* |
| Cromo | 1 | 0.1 | NA* | NA* |
| Plomo | 0.5 | 0.5 | 0.01 | 0.1 |
| Níquel | 2 | 0.2 | NA* | NA* |

*NA: No aplica debido a la falta de límite permisible

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El municipio de Ixmiquilpan forma parte de la zona denominada Valle del Mezquital. Esta zona funge desde hace más de 80 años como desagüe principal de las aguas residuales producidas en la zona metropolitana del Valle de México, de las cuales, un porcentaje es aprovechado para la irrigación de cultivos forrajeros. Conforme la actividad industrial y poblacional ha incrementado en el centro del país, de igual forma lo ha hecho la producción de residuos; esto, aunado a la falta de infraestructura y tratamientos necesarios para el saneamiento adecuado del agua en el país ha propiciado que la calidad de las aguas residuales empeore al grado en el que los metales pesados se han vuelto un constituyente químico habitual incluso en las aguas residuales domésticas. Debido a las propiedades físicas y químicas del suelo, los metales pesados pueden ser fácilmente retenidos en él y esto conlleva en primera instancia a que se encuentren disponibles para su absorción por organismos vegetales, y así mismo sean acumulados en distintos niveles de las redes tróficas.

JUSTIFICACIÓN

El avance industrial es uno de los principales factores que provoca la contaminación ambiental. El cadmio, cromo, plomo y níquel forman parte del grupo de contaminantes prioritarios debido a su toxicidad, características químicas y a que son un componente recurrente en el agua residual industrial y municipal. En el Valle del Mezquital, el agua residual empleada para riego agrícola contiene metales pesados provenientes de la zona industrial de la zona metropolitana del Valle de México, lo que ha provocado que durante más de 40 años los suelos de la zona reciban aportes constantes de estos contaminantes.

Las características del suelo permiten que los metales pesados permanezcan retenidos en él y por consecuencia, puede provocar que los organismos cultivados en la zona de estudio contengan metales pesados. La alfalfa o *Medicago sativa L.* es una especie de alta importancia económica debido a que constituye el principal alimento forrajero para distintos tipos de ganado entre los que destaca el bovino y el estado de Hidalgo es el tercer líder productor de alfalfa a nivel nacional.

Lo anterior repercute en la acumulación de los metales pesados en las redes tróficas, ya que, si las partes comestibles y empleadas para la elaboración de alimento ganadero como el tallo y hoja de la alfalfa contienen cadmio, cromo, plomo y níquel, los organismos consumidores de este alimento pueden acumular los metales pesados en sus tejidos y promover el transporte de estos contaminantes con efectos tóxicos a más organismos.

HIPÓTESIS

El agua residual proveniente de la ZMVM contiene metales pesados en concentraciones que no rebasan los límites permisibles propuestos por la SEMARNAT por lo que son consideradas como seguras para su reutilización en riego agrícola. A pesar de ello, los suelos de las parcelas de cultivo de Ixmiquilpan han estado expuestos a los metales pesados por más de 40 años, por lo que se han generado las condiciones propicias para su acumulación.

Luego entonces, el aporte constante de cadmio, cromo, plomo y níquel a las parcelas de cultivo de Ixmiquilpan por medio del agua residual provoca que estos metales se acumulen en el suelo y se encuentren en los organismos cultivados en la zona en cantidades suficientes para ser transmitidos a sus consumidores como el ganado bovino.

OBJETIVOS

GENERAL

- Evaluar la acumulación de metales pesados Cd, Cr, Pb y Ni en suelo, alfalfa y leche de vaca procedentes de la zona de riego agrícola con agua residual del municipio de Ixmiquilpan, Hidalgo.

PARTICULARES

- Caracterizar el suelo de parcelas de cultivo irrigadas con agua residual en Ixmiquilpan, Hidalgo.
- Determinar la concentración de cadmio, cromo, plomo y níquel en las muestras obtenidas.
- Explicar la dinámica de los metales estudiados en el sistema agua-suelo-organismo.
- Analizar la relación entre las propiedades físicas y químicas del suelo y la acumulación de metales pesados en suelo, alfalfa y leche.

METODOLOGÍA

ZONA DE ESTUDIO

El municipio de Ixmiquilpan se localiza al centro del estado de Hidalgo, entre las coordenadas 20° 29' 05" N 99° 13' 07" W a una altitud de 1682 m. Su superficie total es de 565.3 km² y junto con los municipios de Alfajayucan, Cardonal, Chilcuautla conforma la zona denominada como Valle del Mezquital. Colinda al norte con los municipios de Zimapán, Nicolás flores y Cardonal; al este con Santiago de Anaya; al sur con San salvador, Chilcuautla y Alfajayucan; y al oeste con Tasquillo. Ixmiquilpan es atravesado por la Sierra madre oriental y la faja volcánica transmexicana y presenta cuatro ríos, el río Moctezuma, río Tula, río Actopan y río Amaxac.

Ixmiquilpan tiene un rango de temperatura que va de los 12 a 20°C con 300 a 1100 mm de precipitación anual. Los tipos de clima principales del municipio son semiseco templado (52.0%) y seco semicálido (25.0%). Así mismo, los suelos dominantes del municipio son el Leptosol (45.0%), Phaeozem (35.0%), Vertisol (10.0%), Calcisol (5.2%) y Regosol (1.0%) (INEGI, 2009).

Este municipio se eligió como zona de estudio debido a que forma parte de los distritos de riego 003 Tula y 100 Alfajayucan, ambos con canales de riego alimentados por el río Tula, donde se descargan las aguas residuales de la ZMVM. El muestreo se realizó en época de secas y de las parcelas elegidas se colectó suelo y alfalfa, mientras que las muestras de agua fueron obtenidas de los canales cercanos que las alimentaban.

Con la finalidad de ilustrar la información disponible sobre el material edáfico de la zona de estudio se realizaron dos mapas con ayuda del sistema de información geográfica QGIS (2019) para contrastar la capa de uso de suelo proporcionada por INEGI (1995) (Figura 2), con los principales tipos de suelo del municipio (Figura 3).

Puntos de muestreo y superficie agrícola de Ixmiquilpan, Hidalgo

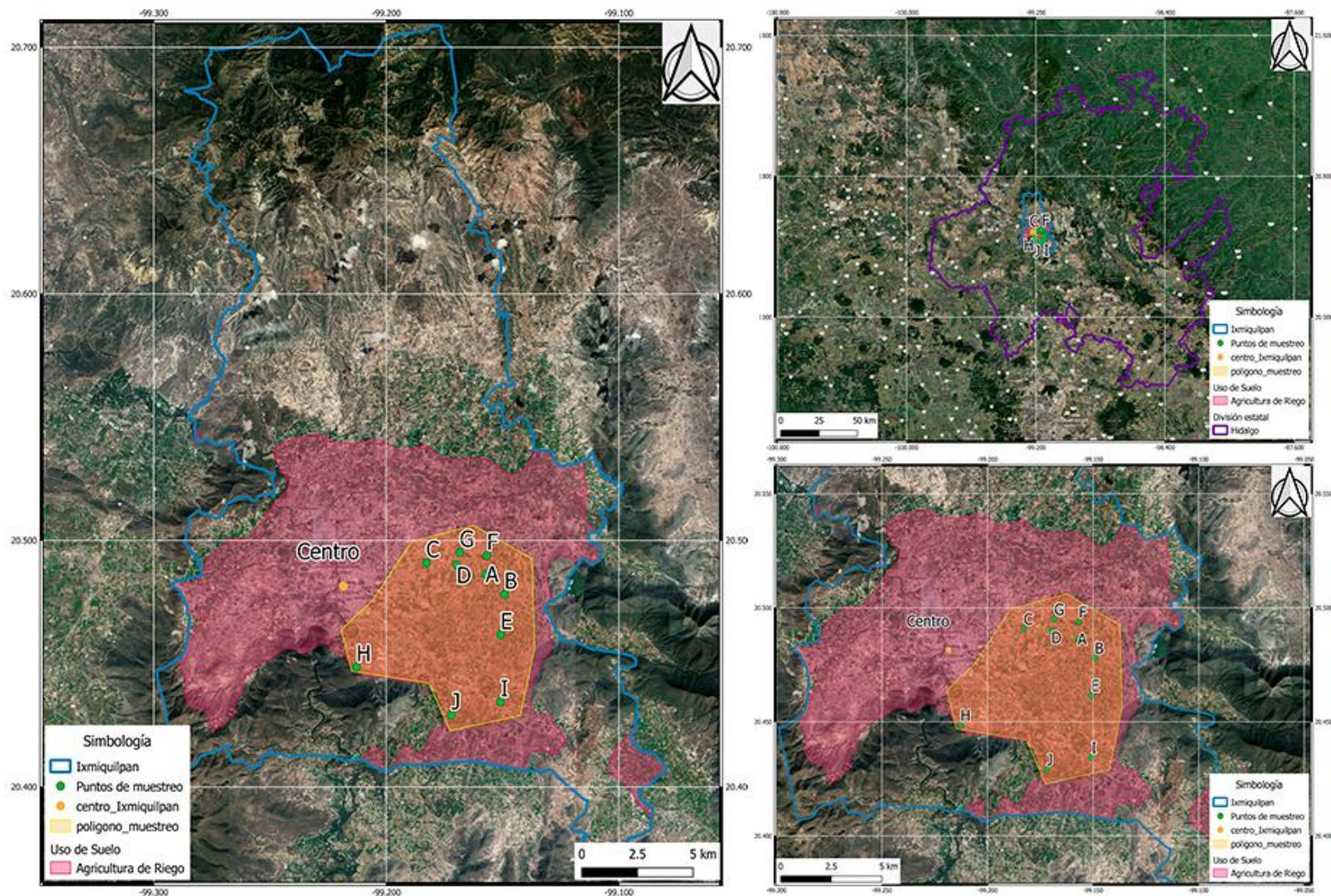


Figura 2. Mapa de los puntos de muestreo y superficie de riego agrícola en Ixmiquilpan, Hidalgo. Los puntos de muestreo se ubicaron dentro de la zona con agricultura de riego del municipio {INEGI, 1995}

Puntos de muestreo y tipos de suelo de zona agrícola de Ixmiquilpan, Hidalgo

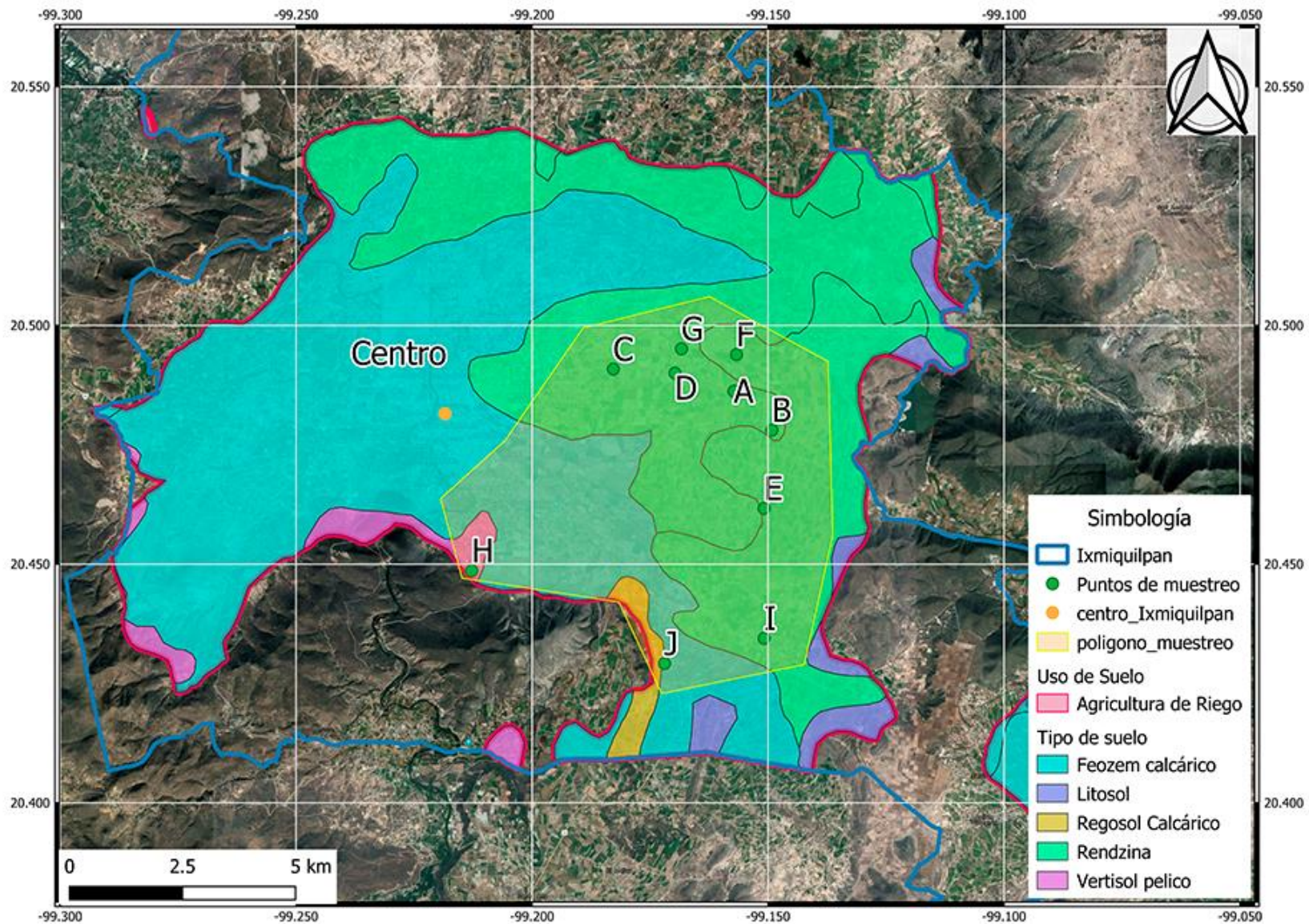


Figura 3. Mapa de los puntos de muestreo y principales tipos de suelo de Ixmiquilpan, Hidalgo. Las muestras colectadas se identificaron con letras del intervalo A-J . Se observan como tipos de suelos predominantes el Leptosol rendzico y phaeozem calcárico (CONABIO, 1995; IUSS, 2014).

FASE DE CAMPO



Figura 4. Obtención de las muestras de suelo y alfalfa en las parcelas de Ixmiquilpan.

En la zona de estudio, se realizó un muestreo sistemático dentro de la zona con riego agrícola del municipio (Figura 4). Se colectaron muestras de 10 parcelas con desarrollo de organismos en floración de *Medicago sativa L.* En cada parcela se realizó un muestreo compuesto, de 7 submuestras de suelo a una profundidad de 0-20 cm mismas que posteriormente se homogenizaron para conformar una muestra de volumen final de 1 kg. Las muestras resultantes fueron colectadas en bolsas de plástico grueso de 2 kg y etiquetadas para su transporte.

En las mismas parcelas en las que se realizó el muestreo de suelo, se obtuvieron 10 muestras compuestas de organismos en floración de *Medicago sativa L.* Con la finalidad de estandarizar el muestreo, de cada punto previamente seleccionado para las submuestras de suelo, se colectaron organismos para generar una muestra de volumen final de 200 g. Cada organismo fue separado en tallo y hoja al momento de la colecta y preservado en bolsas de papel para su transporte.



Figura 5. Identificación de *Medicago sativa* L. y separación de tallo y hoja. En la imagen del lado derecho se observa a detalle las hojas de alfalfa, mientras que del lado izquierdo se observa parte del proceso de muestreo del tejido vegetal.

Para el muestreo de agua, se colectaron 10 muestras compuestas de volumen final de 1 L de agua residual provenientes de los canales de riego que irrigaban a las parcelas previamente seleccionadas donde se colectó suelo y alfalfa. Las muestras se preservaron en envases de polietileno previamente acidulados con HNO_3 al 10% y fueron preservadas a -4°C hasta su análisis.



Figura 6. Canales de riego de la zona de estudio. Fotografía de uno de los canales de agua residual que irrigaba a una de las parcelas seleccionadas para muestreo.



Figura 7. Visita a los Hatos ganaderos de la región.

En cuanto al muestreo de leche bovina, en un centro local de recolección y fabricación de productos lácteos se colectaron 10 muestras de leche cruda provenientes de distintos hatos ganaderos de la región con previa verificación de que el ganado consumiera alfalfa de la zona. Cada muestra se colectó en envases de polietileno previamente acidulados con HNO_3 al 10 %, mismas a las que se les agregaron dos mililitros de HCl concentrado al momento de la colecta con el propósito de retrasar la descomposición biológica y fueron preservadas a $-4\text{ }^\circ\text{C}$ hasta su análisis.



Figura 8. Verificación del alimento del ganado. Previo a la colecta de muestras de leche se verificó que el ganado consumiera alfalfa de la región.

FASE DE LABORATORIO

Caracterización del suelo

Una vez en el laboratorio, las muestras de suelo fueron secadas al aire y tamizadas (2 mm) previo a su análisis. Posteriormente se realizó la caracterización o análisis de las propiedades físicas y químicas y cada muestra se trabajó por triplicado. Es necesario recalcar que cada propiedad requiere de una técnica especializada para su análisis, por lo que, debido al nivel de detalle, especificidad y extensión necesaria para la comprensión de cada técnica, en este escrito (Cuadro 4) únicamente se enlistarán las técnicas empleadas con la cita correspondiente, que fueron obtenidas de la Norma Oficial Mexicana (NOM-021-RECNAT-2000) y el Manual de prácticas de edafología generado en el laboratorio de Restauración de Suelos de la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza (Rios-Gómez, 1992). Una vez obtenidos, los resultados se cotejaron con la interpretación propuesta por cada método.

Cuadro 4. Técnicas empleadas en la caracterización física y química del suelo.

| Propiedad | Técnica |
|------------------------------------|---|
| Humedad a capacidad de campo | Método gravimétrico ² |
| Densidad real | Método del Picnómetro ¹ |
| Densidad aparente | Método de la probeta ² |
| Espacio poroso | Proporción DA/DR ² |
| Textura | Hidrómetro de Bouyoucos ¹ |
| Materia orgánica | Método de Walkley y Black ² |
| Capacidad de intercambio catiónico | Titulación con Versenato (EDTA) ² |
| Potencial de hidrógeno | pH del extracto de saturación de suelo ¹ |
| Conductividad eléctrica | CE del extracto de saturación de suelo ¹ |

1. Técnicas obtenidas de la NOM-021-RECNAT-2000.

2. Técnicas obtenidas del Manual de Edafología de la FES Zaragoza.

Digestión ácida de muestras

Las muestras de agua residual, suelo, tejido vegetal y leche bovina fueron trabajadas por triplicado y fueron sometidas a digestiones ácidas con el fin de liberar los elementos de interés en estado iónico. Para ello se adecuó la metodología 3052 de la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 1996) para digestión acida total de matrices orgánicas asistida por microondas empleando el digestor de microondas *Milestone ETHOS UP*. Es importante señalar que esta metodología, la proporción y tipo de ácidos empleados, así como los tiempos de digestión deben ser adecuados dependiendo del tipo de muestra a digerir. En este caso y con la intención de estandarizar el método para todas las muestras trabajadas, se adecuó la proporción de ácidos al contenido de materia orgánica del suelo y a la naturaleza herbácea de la alfalfa.

A una cantidad de muestra de 0.500 g se agregaron 9 mL de HNO₃ concentrado junto a 1 mL de HF concentrado. Como se observa en la figura 9, el ciclo de digestión se estableció en tres etapas: Calentamiento (Con una duración de 15 minutos hasta alcanzar una temperatura de 180°C) Digestión (Temperatura estable de 180°C durante 10 minutos) y Enfriamiento (20 minutos para decrecer la temperatura hasta mínimo 80°C). Los sobrenadantes obtenidos fueron filtrados con papel Whatman No. 42 y aforados a 50 mL.

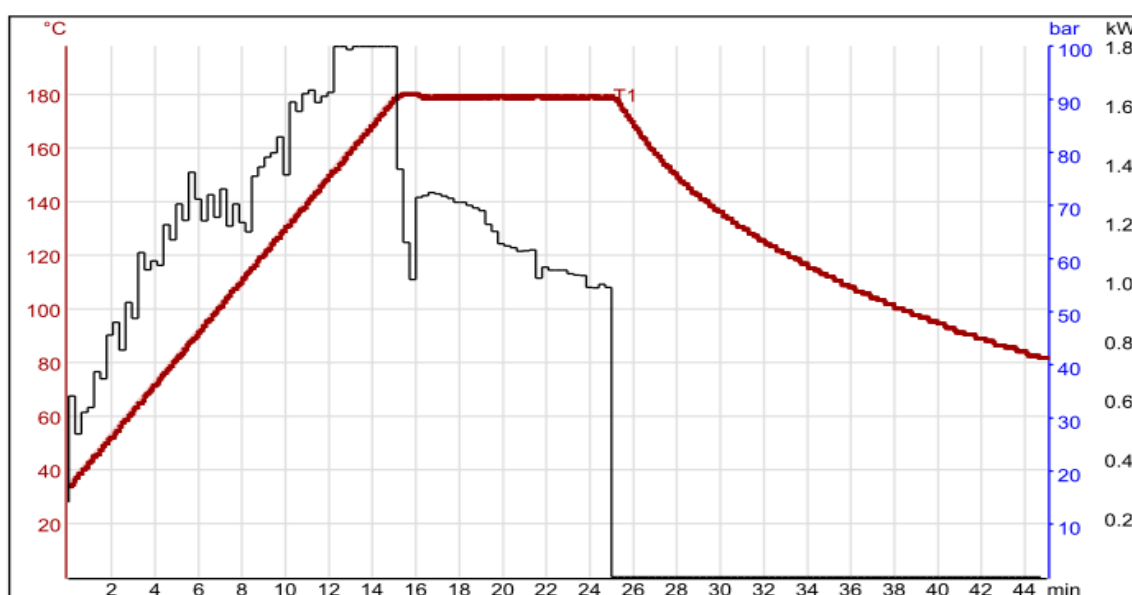


Figura 9. Gráfica de ejecución de la metodología adaptada en el digestor.

La gráfica en color rojo corresponde a los intervalos de temperatura definidos, mientras que la gráfica en color negro corresponde a la potencia requerida por el equipo.

Cuantificación de metales pesados

Una vez aforadas, las muestras fueron preservadas en frascos de polietileno de 50 mL previamente acidulados con HNO₃ al 10 % y se procedió a la cuantificación de Cadmio, Cromo, Plomo y Níquel en cada muestra. La cuantificación de metales pesados se realizó por espectroscopia de absorción atómica de flama (EAA) en el equipo de absorción atómica Varian SpectrAA 200, siguiendo las condiciones enlistadas en el cuadro 5 para cada uno de los metales.

Cuadro 5. Condiciones de lectura en el EAA para los metales estudiados.

| Metal | Longitud de onda (nm) | Combustible | Corriente de la lámpara | Estequiometría de la flama |
|--------------|------------------------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
| Cd | 228.8 | Acetileno | 4 mA | Oxidante |
| Cr | 357.9 | Acetileno | 7 mA | Reductora |
| Pb | 217.0 | Acetileno | 5 mA | Oxidante |
| Ni | 232.0 | Acetileno | 4 mA | Oxidante |

RESULTADOS

PROPIEDADES FÍSICAS DEL SUELO

Se encontró que las muestras de suelo obtenidas de la zona de estudio son muy homogéneas tanto física como químicamente. Con la finalidad de tener una mejor visualización de los datos, en el cuadro 6 se enlistaron los resultados obtenidos para las propiedades físicas del suelo en un gradiente de escala de grises, donde los recuadros con mayor coloración identifican los valores más altos.

Los datos enlistados en el cuadro 6 corresponden a las medias por muestra de los triplicados experimentales y en la parte inferior del cuadro se colocaron las medias y desviaciones estándar totales por propiedad, con el propósito de tener un valor aproximado que represente a la población. Las medias totales obtenidas fueron cotejadas con los estándares establecidos en las metodologías empleadas y a partir de ello se determinó el carácter de cada parámetro.

A partir de lo anterior se encontró que las muestras de suelo estudiadas tienen retención de humedad media, con valores promedio de 38.83 %, densidades aparentes y densidades reales típicas de suelos arenosos, con valores promedio de 1.08 y 2.38 g/cm³ respectivamente, porosidad media con valores promedio de 54.63 % y textura franco-arenosa debido a la mayor proporción de limo (23.42 %) y arena (60. 11%) presente en los suelos.

Como se observa, las desviaciones estándar obtenidas para densidad aparente y densidad real corresponden a valores cercanos a cero, lo que se interpreta como baja variabilidad entre las muestras. En el caso del porcentaje de arcilla, porcentaje de arena y porcentaje de limo, así como humedad a capacidad de campo y espacio poroso se obtuvieron desviaciones estándar por arriba de 3, lo que se interpreta como mayor variabilidad entre las muestras.

Cuadro 6. Resultados obtenidos para las propiedades físicas del suelo

| Tipo de suelo ¹ | Muestra | % H ₂ O _{CC} | DA (g/cm ³) | DR (g/cm ³) | % EP | % Arcilla | % Limo | % Arena | Clase textural |
|----------------------------|---------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|-----------|--------|---------|------------------|
| Rendzina | A | 27.97 | 1.18 | 2.34 | 49.39 | 8.25 | 16.22 | 75.54 | Areno-franca |
| Rendzina | B | 39.71 | 1.13 | 2.49 | 54.74 | 16.25 | 18.50 | 65.25 | Franco-arenosa |
| Rendzina | C | 39.68 | 0.99 | 2.32 | 57.36 | 10.10 | 20.79 | 69.10 | Franco-arenosa |
| Rendzina | D | 43.33 | 1.01 | 2.48 | 58.94 | 18.03 | 28.86 | 53.10 | Franca |
| Rendzina | E | 41.51 | 1.07 | 2.30 | 53.55 | 14.10 | 28.36 | 57.54 | Franco-arenosa |
| Rendzina | F | 40.38 | 1.08 | 2.35 | 53.89 | 10.61 | 23.71 | 65.68 | Franco-arenosa |
| Rendzina | G | 38.97 | 1.03 | 2.30 | 55.09 | 16.90 | 19.57 | 63.54 | Franco-arenosa |
| Vertisol pelico | H | 44.48 | 1.03 | 2.47 | 58.38 | 27.47 | 29.64 | 42.89 | Franco-arcillosa |
| Rendzina | I | 38.11 | 1.03 | 2.32 | 55.43 | 11.18 | 15.21 | 73.61 | Franco-arenosa |
| Feozem Calcárico | J | 34.16 | 1.24 | 2.47 | 49.57 | 31.76 | 33.35 | 34.89 | Franco-arcillosa |
| Media* | - | 38.83 | 1.08 | 2.38 | 54.63 | 16.47 | 23.42 | 60.11 | NA*** |
| Des.est.** | - | 4.75 | 0.08 | 0.08 | 3.26 | 7.70 | 6.30 | 13.16 | NA*** |

¹ Parámetro obtenido de la carta edafológica de INEGI (1995).

* El valor presentado corresponde a la media total de las muestras para cada variable.

** El valor presentado corresponde a la desviación estándar de las muestras para cada variable.

*** NA: No aplica al no ser una variable cuantitativa.

PROPIEDADES QUÍMICAS DEL SUELO

De la misma forma que en el cuadro anterior, en el cuadro 7 se enlistaron los resultados obtenidos para las propiedades físicas del suelo en un gradiente de escala de grises, donde los recuadros con mayor coloración identifican los valores más altos.

Los datos enlistados en el cuadro 7 corresponden a los promedios por muestra de los triplicados experimentales y en la parte inferior del cuadro se colocaron las medias y desviaciones estándar totales por propiedad, con el propósito de tener un valor aproximado que represente a la población. Las medias totales

obtenidas fueron cotejadas con los estándares establecidos en las metodologías empleadas y a partir de ello se determinó el carácter de cada parámetro.

A partir de lo anterior, se encontró un porcentaje medio de materia orgánica, con valores promedio de 2.06%, CIC media con valores promedio de 18.79 $\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$, pH medianamente alcalino con promedio de 8.16 y conductividad eléctrica correspondiente suelos muy ligeramente salinos, con un valor promedio de 1.31 dS/m^{-1} .

De igual forma, las desviaciones estándar obtenidas para materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico, pH y conductividad eléctrica corresponden a valores cercanos a cero, lo que se interpreta como baja variabilidad entre las muestras.

Cuadro 7. Resultados obtenidos para las propiedades químicas del suelo.

| Tipo de suelo ¹ | Muestra | % MO | CIC ($\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$) | pH | CE (dS/m^{-1}) |
|----------------------------|---------|------|---|------|---------------------------|
| Rendzina | A | 1.85 | 18.03 | 8.31 | 1.09 |
| Rendzina | B | 2.62 | 19.76 | 8.30 | 1.71 |
| Rendzina | C | 2.25 | 18.13 | 8.05 | 1.05 |
| Rendzina | D | 2.28 | 19.81 | 8.12 | 1.64 |
| Rendzina | E | 1.66 | 19.70 | 8.11 | 1.23 |
| Rendzina | F | 2.16 | 18.60 | 8.17 | 1.12 |
| Rendzina | G | 1.96 | 18.78 | 8.23 | 1.08 |
| Vertisol pelico | H | 2.54 | 17.55 | 8.09 | 1.18 |
| Rendzina | I | 1.75 | 17.76 | 8.14 | 1.05 |
| Feozem Calcárico | J | 1.50 | 19.80 | 8.11 | 1.96 |
| Media* | - | 2.06 | 18.79 | 8.16 | 1.31 |
| Des.est.** | - | 0.37 | 0.91 | 0.09 | 0.33 |

¹ Parámetro obtenido de la carta edafológica de INEGI (1995).

* El valor presentado corresponde a la media total de las muestras para cada variable.

** El valor presentado corresponde a la desviación estándar de las muestras para cada variable.

A partir de los resultados, se observó que, debido a la poca variación entre los puntos de muestreo, los suelos estudiados de la zona agrícola bajo riego con aguas residuales de Ixmiquilpan, Hidalgo son homogéneos por lo que su comportamiento físico y químico es muy similar. Sus parámetros son típicos de suelos agrícolas, por lo que se favorecen las condiciones para la germinación, establecimiento y desarrollo de *Medicago sativa L.*

No se encontró un patrón de correspondencia entre los resultados, es decir, que ninguno de los valores siguió un patrón en especial, no obstante, los suelos tienen un porcentaje de materia orgánica y contenido de arcillas que favorecen el intercambio catiónico entre el suelo y la alfalfa cultivada en las parcelas, por lo tanto, el intercambio y la retención de cadmio, cromo, plomo y níquel también se ven favorecidas.

CUANTIFICACIÓN DE METALES PESADOS

Se encontró presencia de cadmio, cromo y níquel en la totalidad de las muestras, a excepción del plomo que se encontró únicamente en las muestras de agua y suelo. Ninguno de los metales superó los límites permisibles establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. En el siguiente apartado se abordarán con detalle los resultados obtenidos para cada componente del sistema agua-suelo-organismo y con la finalidad de visualizar de forma más clara los datos se realizaron diagramas de caja y bigote con ayuda del *software* estadístico libre R y *RStudio* (R-Core-Team, 2013).

CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA RESIDUAL

El agua residual constituye el principal aporte de metales pesados al medio edáfico debido a su reutilización para riego agrícola, por ello en esta investigación se evaluó el contenido de cadmio, cromo, plomo y níquel. En el cuadro 3, se observan los límites permisibles para metales pesados en agua residual de reúso agrícola; estos límites no fueron superados por ninguna de las muestras. En contraste, algunas de las muestras superaron los límites internacionales.

En la figura 10 se observa que las concentraciones de cadmio en agua residual oscilaron entre 0.10 y 0.13 mg/L. Como se observa, las concentraciones más altas corresponden a las muestras H, I y J, no obstante, la desviación estándar fue de 0.01. Ninguna de las concentraciones superó los límites permisibles de la normatividad mexicana (0.2 mg/L), mientras que la totalidad de las muestras superó los límites de la normatividad internacional (0.01 mg/L).

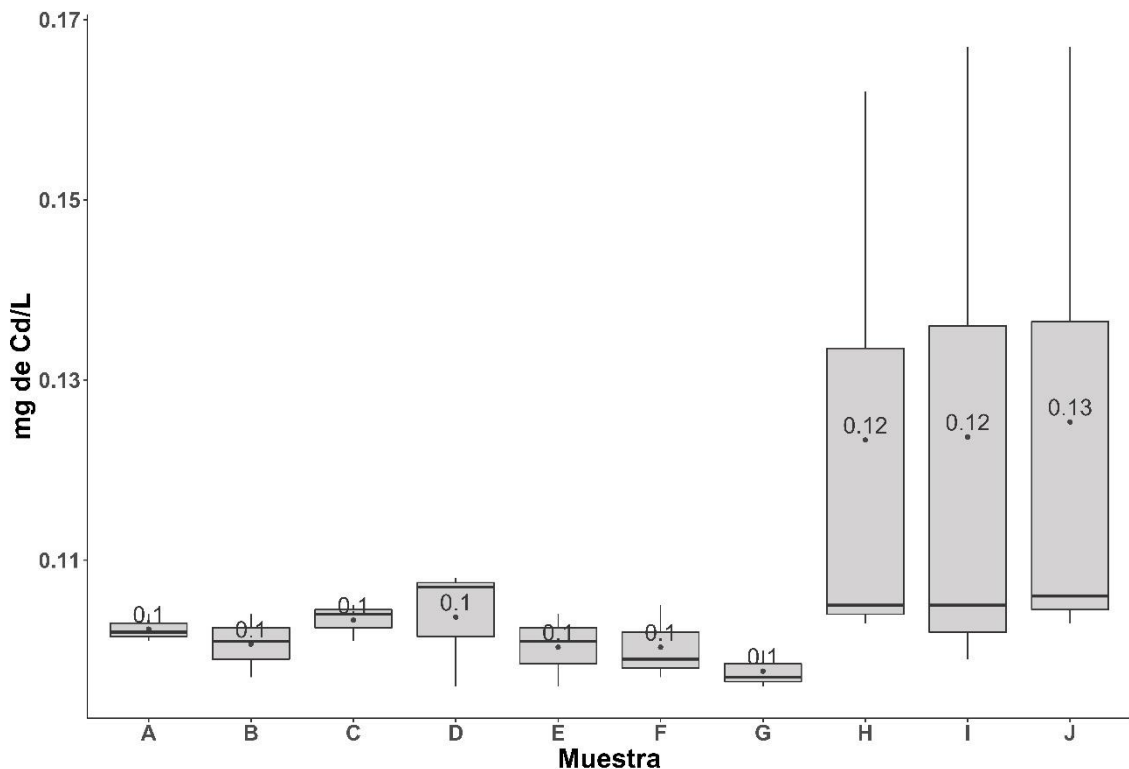


Figura 10. Comparación de concentraciones de cadmio en el agua residual. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que H, I y J tienen valores mayores en ± 0.02 , por lo que no se considera una alta variación.

En cuanto al cromo, se encontró presencia de cromo en concentraciones que oscilaron entre 0.02 y 0.14 mg/L, con una desviación estándar de 0.03. Este metal fue el que se encontró en menor concentración en comparación con el cadmio, níquel y plomo.

En la figura 11, se observa que se encontraron mayores diferencias entre los valores mínimos y máximos de las muestras, en particular las muestras B y J presentaron valores más altos. Sin embargo, ninguna de las muestras superó los límites permisibles de la normatividad mexicana (1 mg/L) y únicamente B y J superaron los límites permisibles de la normatividad internacional (0.10 mg/L).

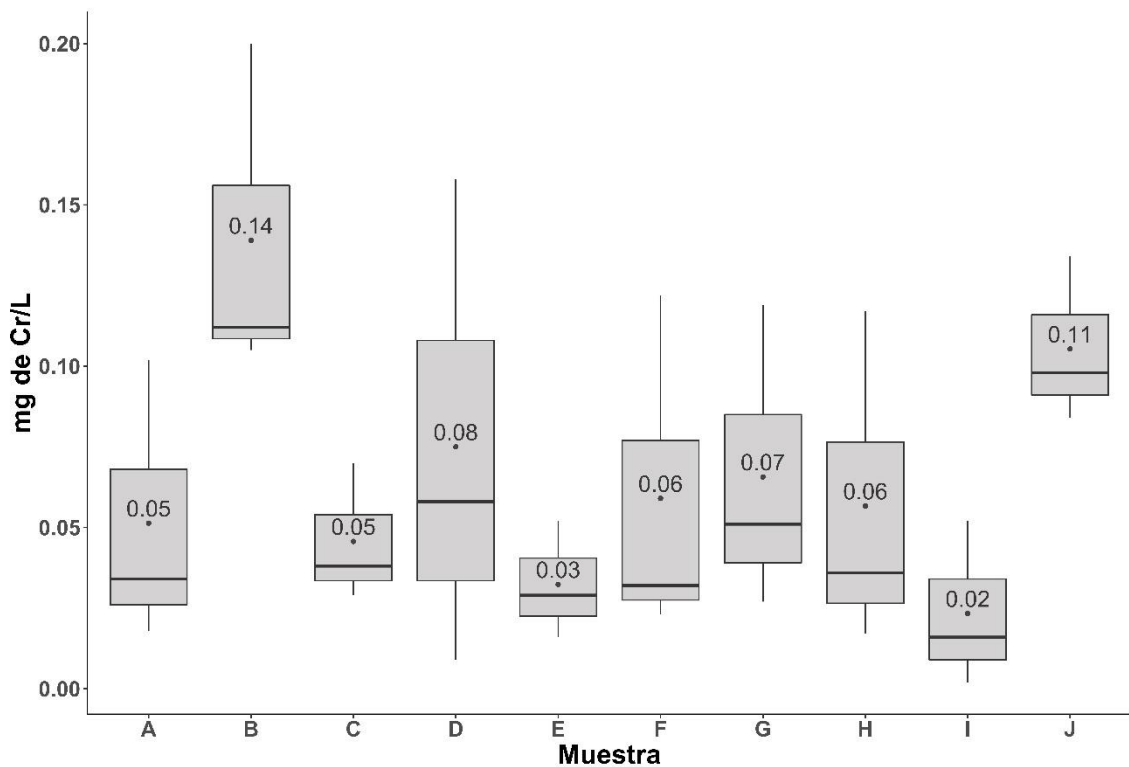


Figura 11. Comparación de concentraciones de cromo en el agua residual. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que B y C tienen valores mayores en ± 0.10 y estas mismas muestras superaron los límites internacionales.

Referente al níquel, las concentraciones registradas oscilaron entre 0.25 y 0.27 mg/L, con una desviación estándar de 0.01, por lo que este fue el metal registrado en mayor concentración en las muestras de agua residual.

Como se observa en la figura 12, en este caso se detectó mayor homogeneidad tanto en los límites máximos y mínimos como en las diferencias entre muestras, por lo que no se detectó que alguna concentración sobresaliera de las demás. Ninguna de las concentraciones detectadas superó los límites permisibles de la normatividad mexicana (2 mg/L). Por otro lado, la totalidad de las muestras superó los límites permisibles de la normatividad internacional (0.20 mg/L).

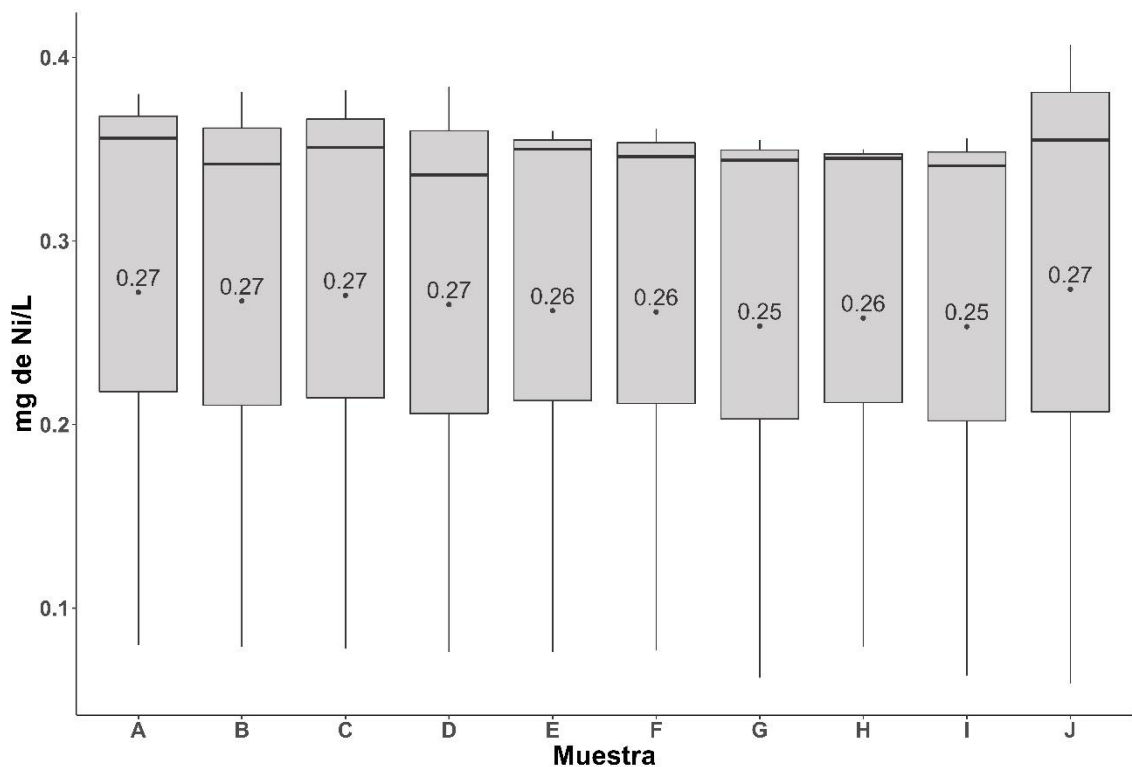


Figura 12. Comparación de concentraciones de níquel en el agua residual. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, no se detectó una muestra con mayor concentración debido a la mínima diferencia de ± 0.01 . La totalidad de las muestras superó los límites internacionales.

Por último, las concentraciones de plomo oscilaron entre 0.11 y 0.14 mg/L con desviación estándar de 0.02. Las concentraciones más altas correspondieron a las muestras C y D, sin embargo, ninguna de las muestras superó los límites permisibles de la normatividad nacional (0.5 mg/L) e internacional (0.5 mg/L).

En la figura 13 puede apreciarse que en este caso, las muestras presentaron un comportamiento uniforme, con valores mínimos y máximos parecidos y la diferencia entre las concentraciones más altas únicamente fue de ± 0.03 .

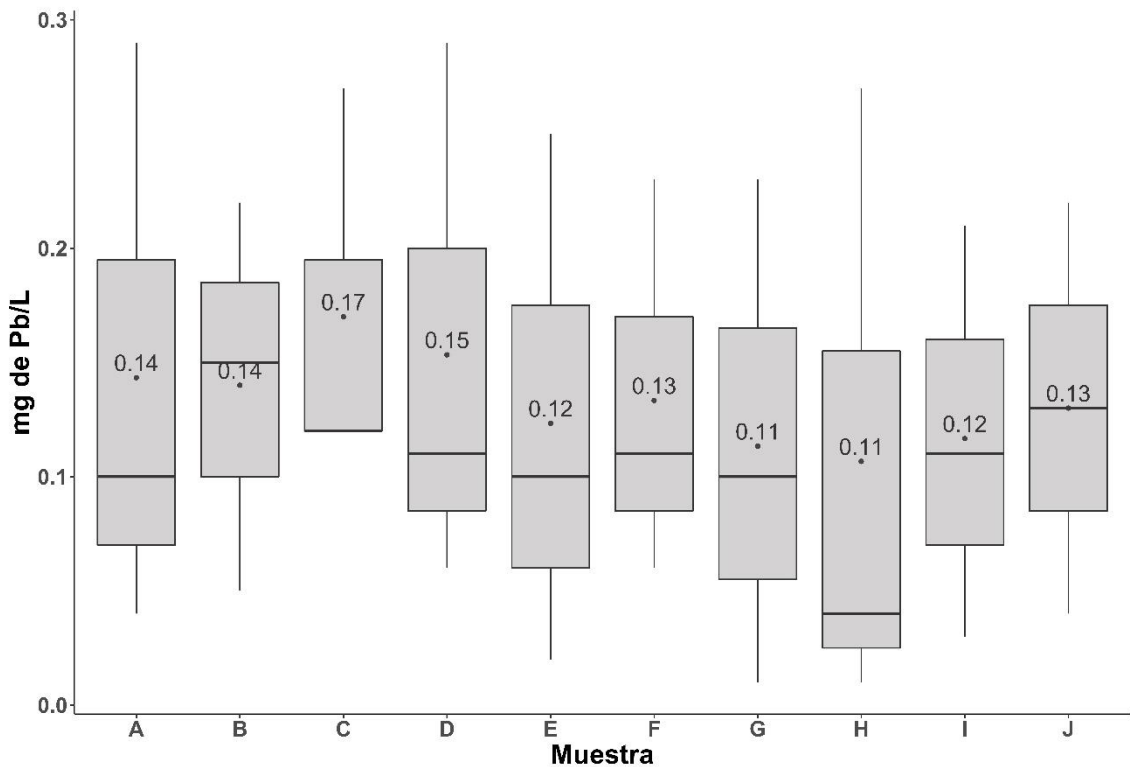


Figura 13. Comparación de las concentraciones de plomo en el agua residual. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que C y D tienen valores mayores en ± 0.03 con respecto a las demás muestras.

CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN SUELO AGRÍCOLA

Los resultados obtenidos, indican la presencia de cadmio, cromo, níquel y plomo en la totalidad de las muestras. Debido a la mayor cantidad de arcilla presente en las muestras H y J se esperaba encontrar una mayor concentración de metales en estos puntos, pese a ello, todos los sitios se comportaron de manera homogénea. Para las concentraciones de metales pesados en suelo, no se cuenta con normatividad mexicana o internacional que establezca límites máximos permisibles para los suelos agrícolas, no obstante, en la unión europea son empleados como guías los estándares de calidad ambiental de suelos para alimentos del ministerio del ambiente de Japón (Cuadro 3).

En la figura 14 se observa que las concentraciones de cadmio detectadas en las muestras de suelo oscilaron entre 0.12 y 0.14 mg/kg, con desviación estándar de 0.01. Este metal se presentó en menor concentración en comparación con el cromo, plomo y níquel y la totalidad de las muestras superaron el límite permisible japonés (0.01 mg/kg).

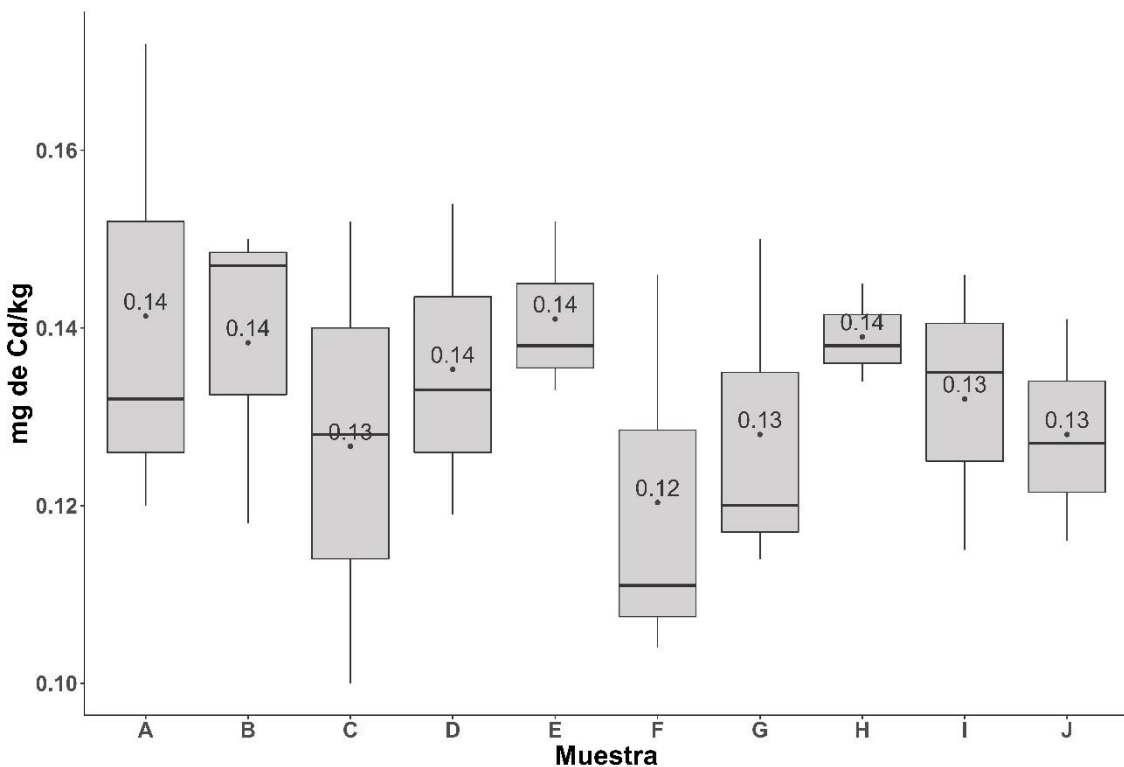


Figura 14. Comparación de las concentraciones de cadmio en suelo. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que A, B, D, E y H obtuvieron valores mayores en ± 0.02 con respecto a las demás muestras.

En cuanto al cromo, las concentraciones detectadas oscilaron entre 0.18 y 0.42 con desviación estándar de 0.07. En este caso, la norma internacional establece el límite de 0.05 mg/kg de cromo hexavalente, que, si bien fue superado por la totalidad de las muestras, es importante destacar que no se conoce el estado de oxidación del cromo con certeza al no haberse realizado la extracción secuencial.

En la figura 15 se observa que la concentración mayor correspondió a la muestra C, con una diferencia de ± 0.20 . De igual forma destacan las muestras H, I por presentar cajas muy pequeñas, lo que significa que los valores máximos y mínimos son muy cercanos entre triplicado.

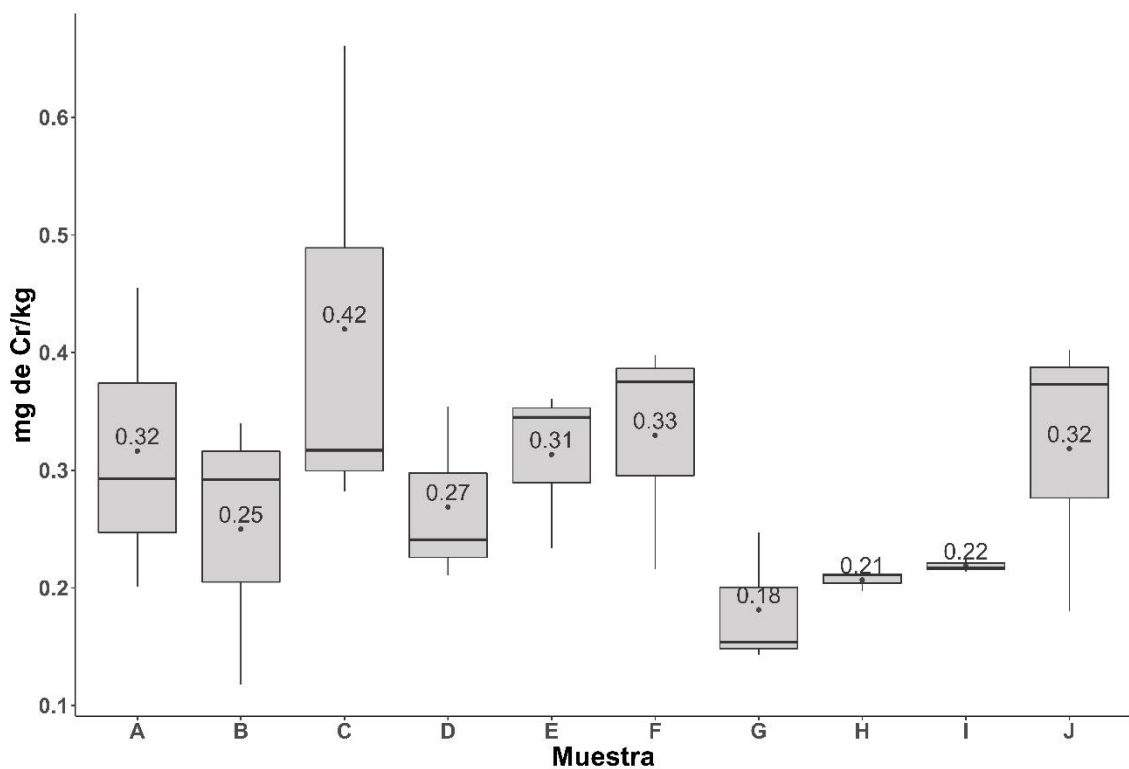


Figura 15. Comparación de las concentraciones de cromo en suelo. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que C obtuvo valores mayores en ± 0.20 con respecto a las demás muestras.

Con relación al níquel, las concentraciones detectadas oscilaron entre 0.30 y 0.51 mg/kg , con una desviación estándar de 0.06. Para este metal, la norma internacional no establece un límite permisible, y no es posible tener un rango estimado de comparación.

En el diagrama ilustrado en la figura 16 puede observarse que la muestra A presentó la mayor concentración de 0.51 mg/kg con una diferencia de ± 0.20 respecto a las demás muestras y se observa variabilidad entre los límites máximos y mínimos por muestra.

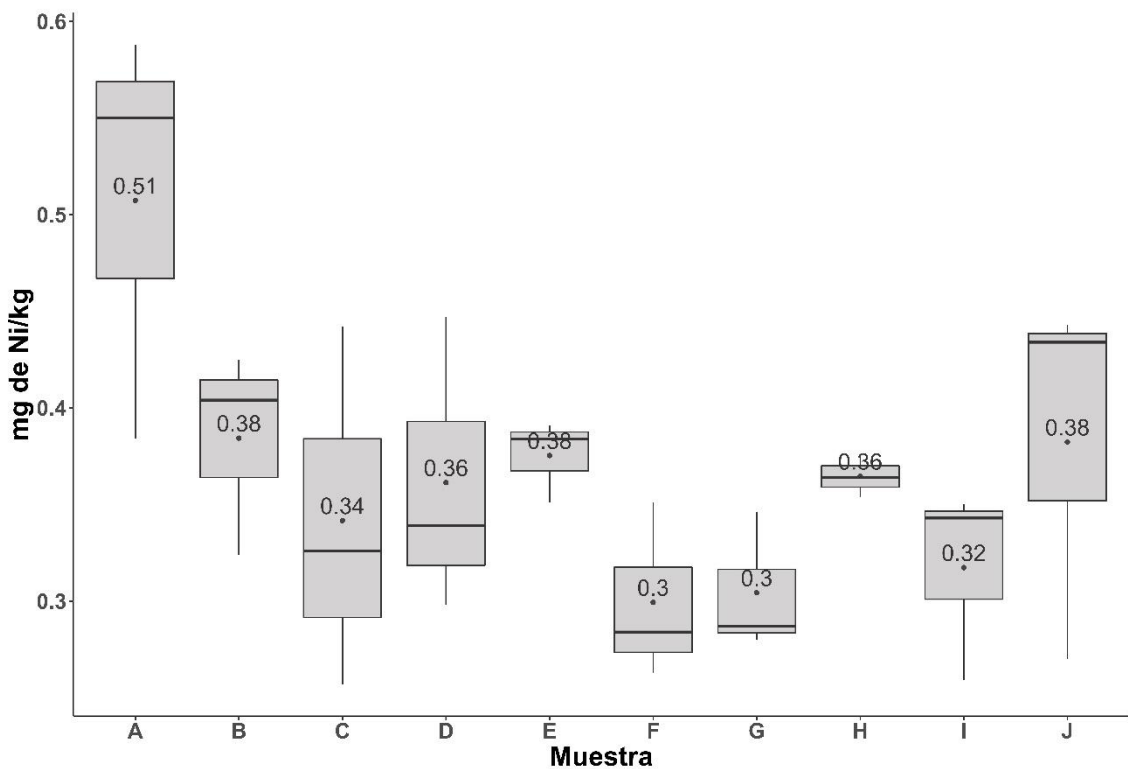


Figura 16. Comparación de las concentraciones de níquel en suelo. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que A obtuvo valores mayores en ± 0.20 con respecto a las demás muestras.

Por último, el plomo fue el metal con las concentraciones más altas en el suelo. Las concentraciones oscilaron entre 0.74 y 0.96 mg/kg con una desviación de 0.06 y concentraciones máximas de incluso 0.96 mg/kg. Al igual que para el níquel, la norma internacional no establece límites permisibles para este metal.

El diagrama de caja y bigote ilustrado en la figura 17 muestra que de nueva cuenta la muestra A, fue la que presentó mayor concentración con ± 0.20 respecto a las demás muestras y se observa variabilidad entre los límites máximos y mínimos por muestra, lo que significa mayor diferencia entre los triplicados.

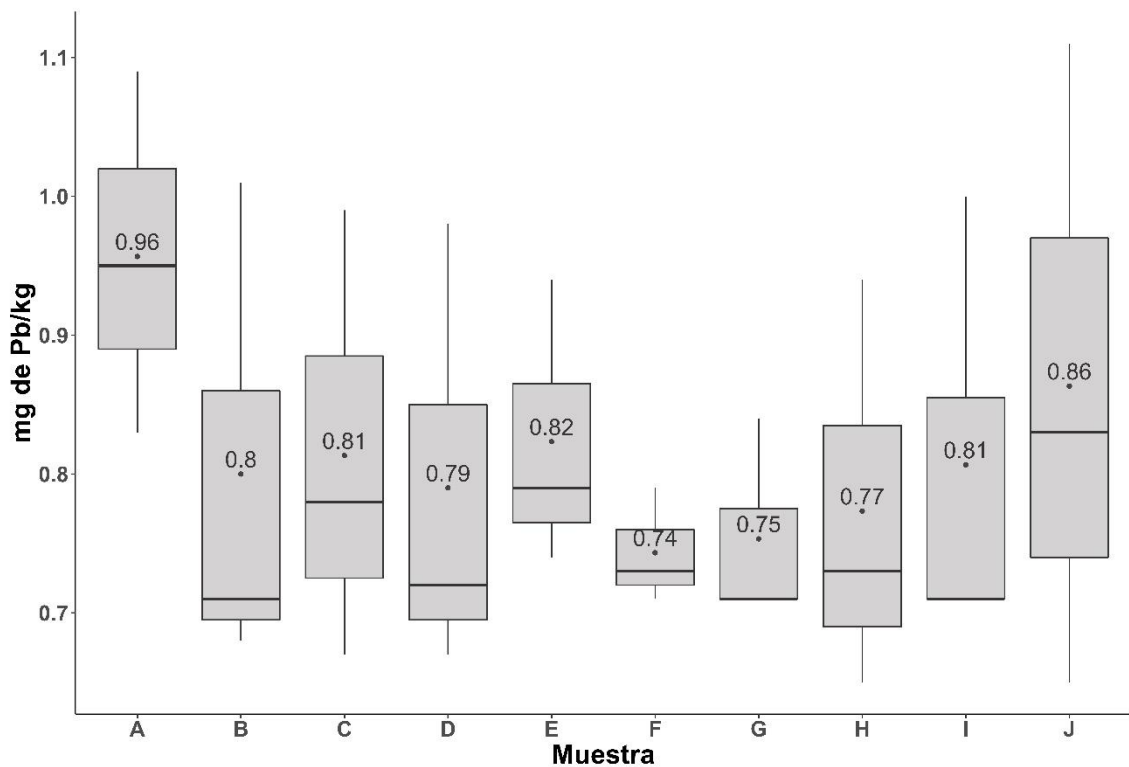


Figura 17. Comparación de las concentraciones de plomo en suelo. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que A obtuvo valores mayores en ± 0.20 con respecto a las demás muestras.

CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN *Medicago sativa* L.

Debido a que el propósito de esta investigación fue evaluar la acumulación en la alfalfa como vía de transporte de metales pesados para el ganado vacuno, se emplearon únicamente el tallo y hoja de los organismos colectados para cuantificar cadmio, cromo, plomo y níquel. Se detectó la presencia de cadmio, cromo y níquel en la totalidad de las muestras de tallo y hoja, únicamente el plomo no fue detectado en el tejido vegetal. Así mismo, en el cuadro 3 se observa que no existe normatividad nacional o internacional referente a las concentraciones de metales pesados en alfalfa cultivada con uso de agua residual.

En la figura 18 se observa que las concentraciones de cadmio detectadas en las muestras de tallo oscilaron entre 0.15 y 0.16 mg/kg, con desviación estándar de 0. Al igual que en el caso del suelo, este metal fue el que se presentó en menor concentración en comparación con cromo y níquel (0.01 mg/kg).

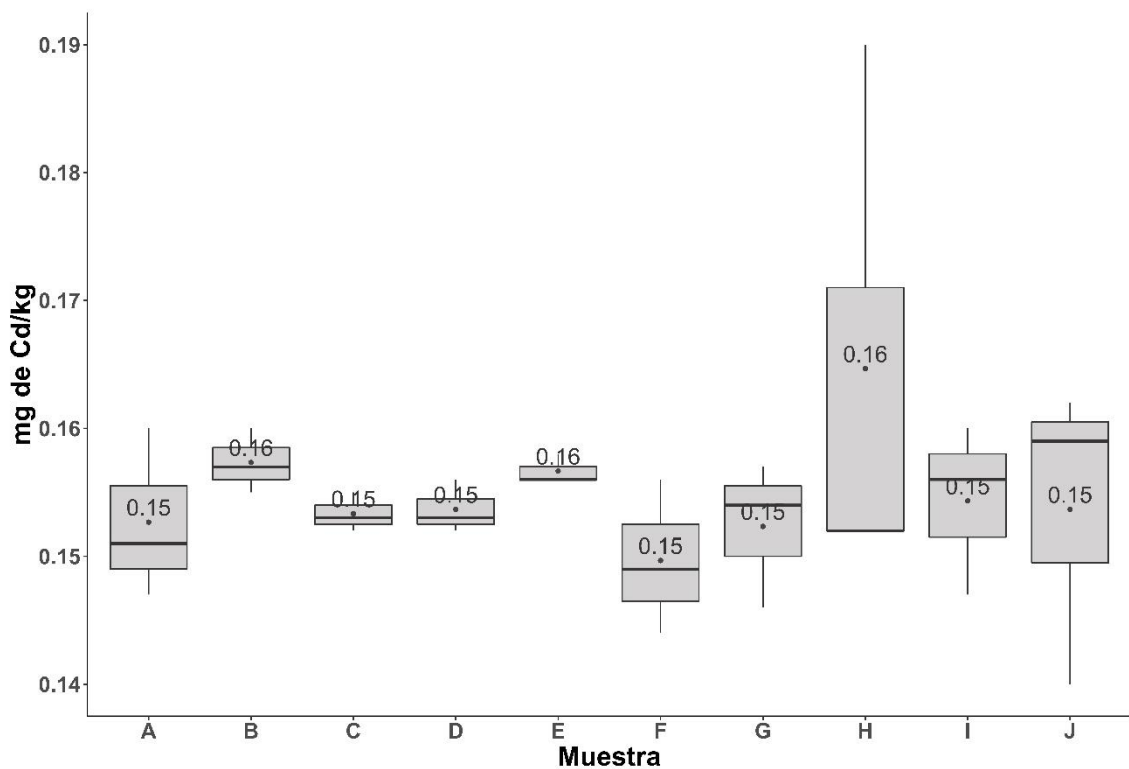


Figura 18. Comparación de las concentraciones de cadmio en tallo de alfalfa. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que B, E y H obtuvieron valores mayores en ± 0.01 con respecto a las demás muestras.

En cuanto al cromo, las concentraciones en tallo oscilaron entre 0.35 y 0.42 mg/kg con una desviación estándar de 0.03. En la figura 19 se observa que las muestras B y J fueron las que obtuvieron concentraciones más altas con una diferencia de ± 0.05 respecto a las demás muestras.

Así mismo puede observarse variabilidad entre los límites máximos y mínimos de las muestras, a excepción de la muestra A, que presentó la caja más pequeña y por lo tanto mayor similitud entre los triplicados.

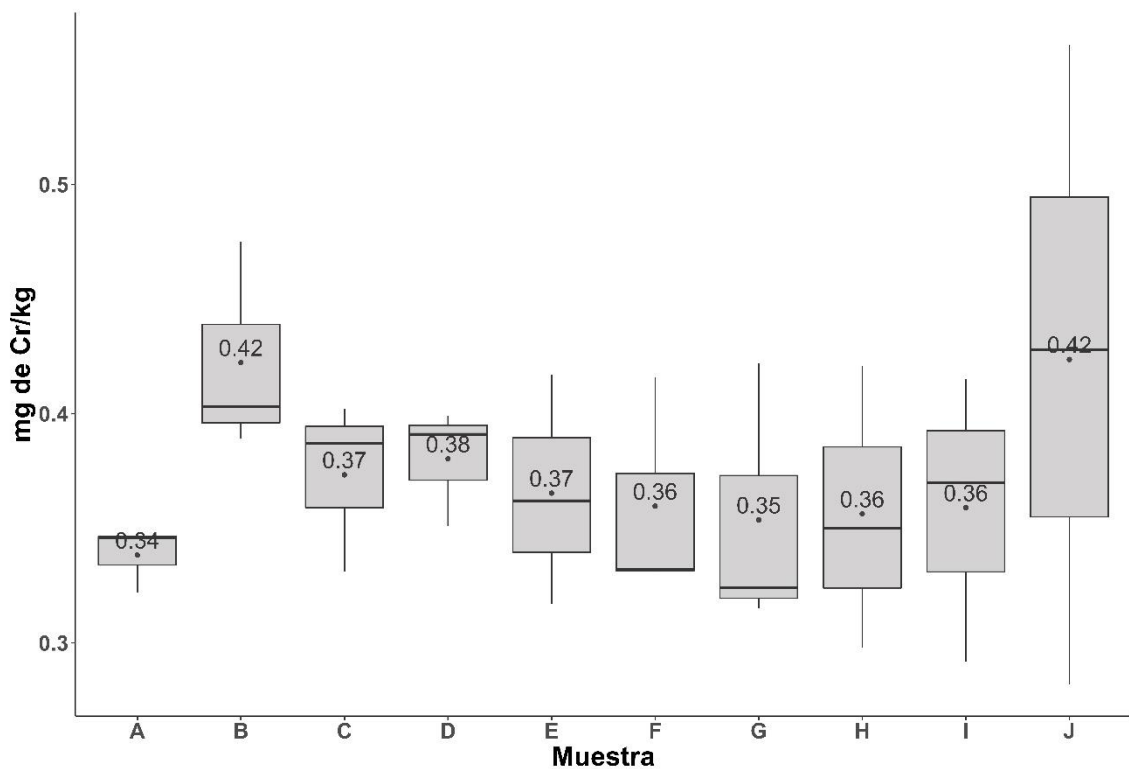


Figura 19. Comparación de las concentraciones de cromo en tallo de alfalfa. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que B y J obtuvieron valores mayores en ± 0.05 con respecto a las demás muestras. La muestra A presentó mayor similitud entre los triplicados.

Con relación con al níquel, las concentraciones en tallo oscilaron entre 0.43 y 0.46 mg/kg con desviación estándar de 0.01 mg/kg. Este metal fue el que se encontró en mayor concentración en tallo y hoja.

En la figura 20 se observa que las muestras B, C, D y H obtuvieron la concentración más alta de 0.45 mg/kg, con una diferencia de ± 0.02 respecto a las demás muestras. Las muestras A y G obtuvieron mayor variabilidad entre los límites máximos y mínimos por lo que se observan cajas más grandes, es decir, mayor diferencia entre triplicados.

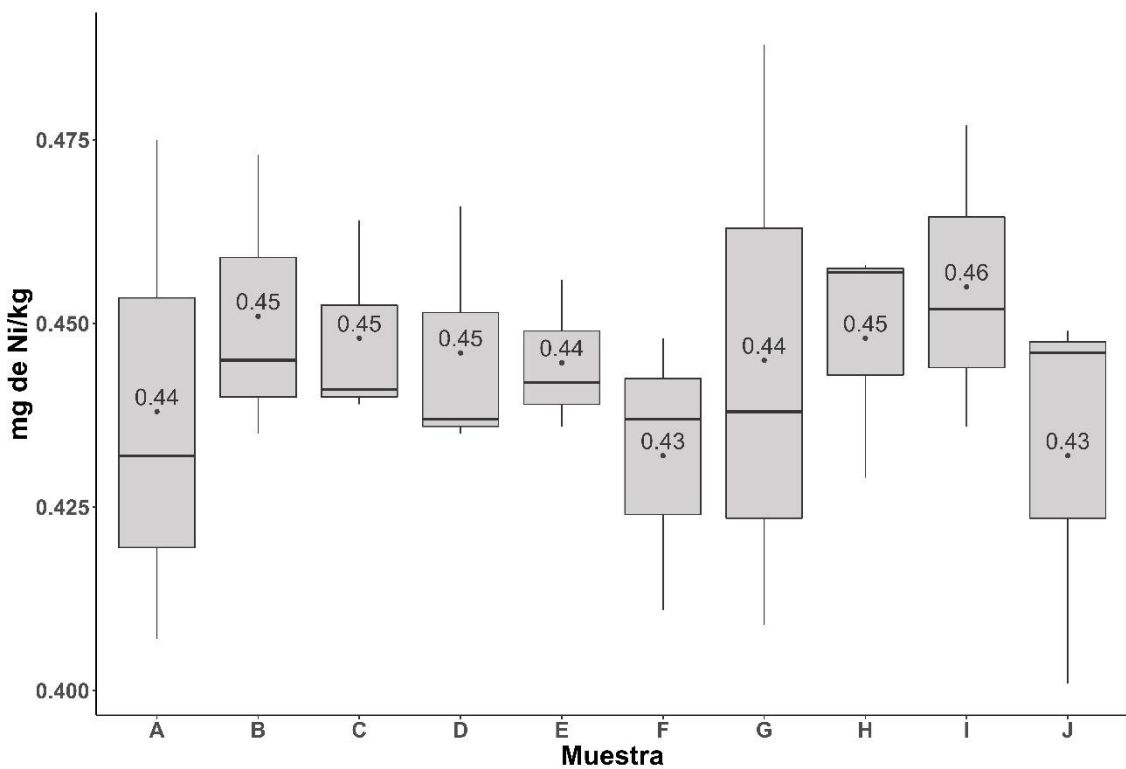


Figura 20. Comparación de las concentraciones de níquel en tallo de alfalfa. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que B, C, D y H obtuvieron valores mayores en ± 0.02 con respecto a las demás muestras.

Las concentraciones de cadmio detectadas en las muestras de hoja oscilaron entre 0.15 y 0.22 mg/kg con desviación estándar de 0.02. Al igual que en el caso del suelo y tallo, este metal fue el que se presentó en menor concentración en comparación con cromo y níquel (0.01 mg/kg).

Se observa en la figura 21 que este caso presentó un comportamiento en particular, con muy poca variabilidad entre los triplicados de cada muestra y la misma concentración de 0.16 mg/kg para las muestras A, B, C, D, F, H, I y J, únicamente la muestra G presentó la mayor concentración de 0.22 mg/kg.

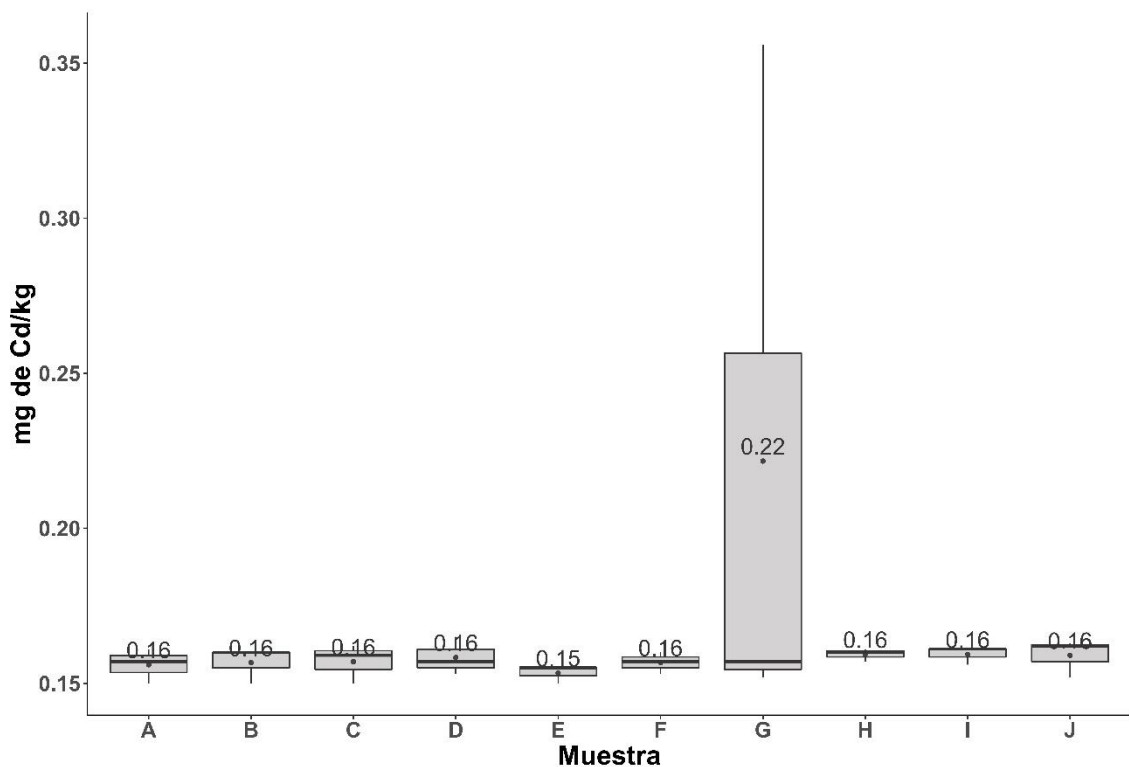


Figura 21. Comparación de las concentraciones de cadmio en hoja de Alfalfa. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que G obtuvo valores mayores en ± 0.06 con respecto a las demás muestras.

En cuanto al cromo, las concentraciones en hoja oscilaron entre 0.20 y 0.25 mg/kg con desviación estándar de 0.02. Como se muestra en la figura 22, en este caso las muestras tuvieron un comportamiento similar tanto en las diferencias entre triplicados como las diferencias entre muestras.

La totalidad de las muestras presentó un comportamiento homogéneo, no se observó algún comportamiento distinto en alguna de ellas, únicamente la concentración más alta correspondió a J de 0.25 mg/kg, con una diferencia de ± 0.05 con respecto a las demás muestras

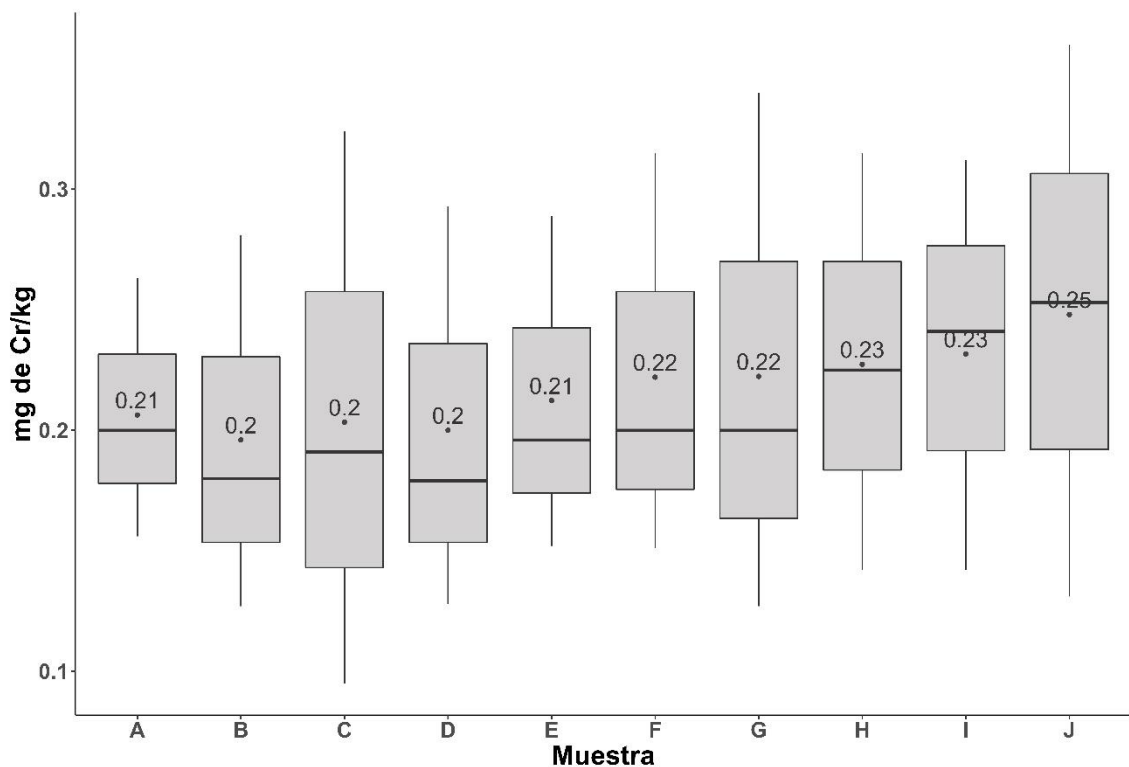


Figura 22. Comparación de las concentraciones de cromo en hoja de alfalfa. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que G obtuvo valores mayores en ± 0.06 con respecto a las demás muestras.

Por último, las concentraciones de níquel en hoja oscilaron entre 0.37 y 0.40 mg/kg, con una desviación estándar de 0.01. Este metal fue el que se encontró en mayor concentración en tallo y hoja.

En la figura 23 se observa que, las muestras presentan mayores diferencias en los valores máximos y mínimos a pesar de la baja desviación estándar. La concentración más alta corresponde a la muestra I de 0.4 mg/kg con una diferencia de ± 0.03 respecto a las demás muestras.

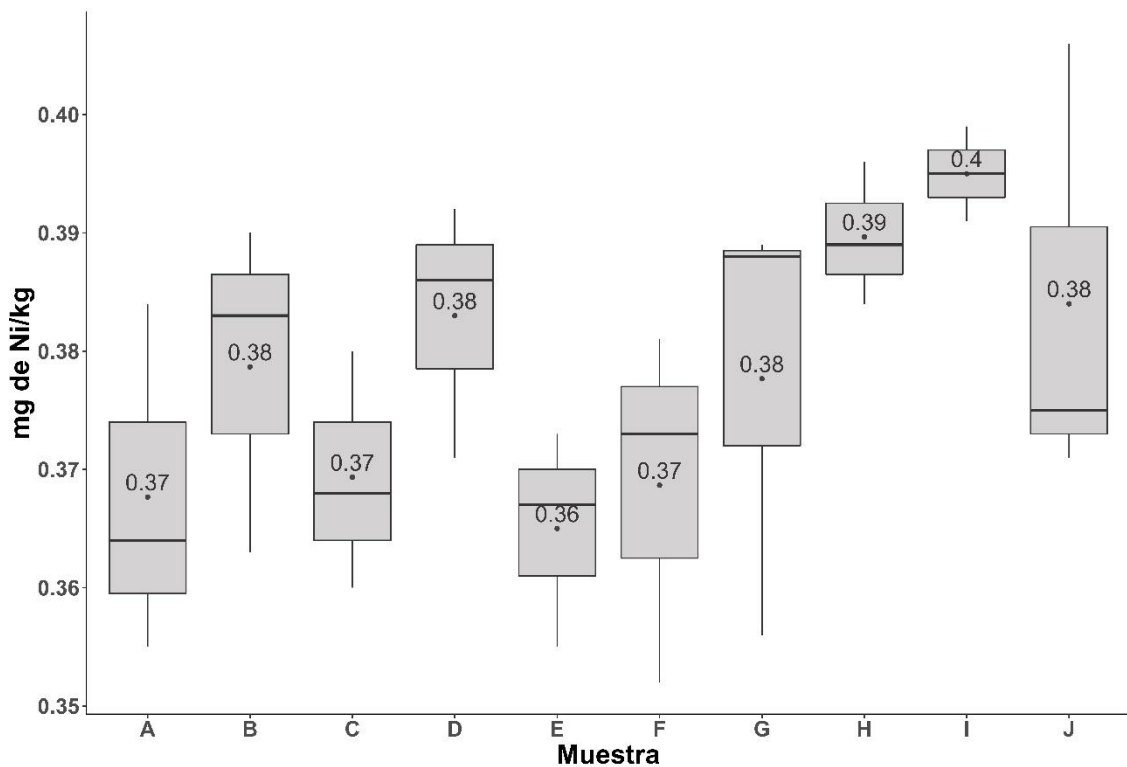


Figura 23. Comparación de las concentraciones de níquel en hoja de alfalfa. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que I obtuvo valores mayores en ± 0.03 con respecto a las demás muestras.

CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LECHE BOVINA

Con la finalidad de obtener un panorama más amplio sobre la acumulación de metales en el Valle del Mezquital, se evaluó el contenido de cadmio, cromo, plomo y níquel en leche bovina obtenida de hatos ganaderos de la región. En la totalidad de las muestras se detectó la presencia de cadmio, cromo y níquel; nuevamente, al igual que en el caso de la alfalfa, fue el plomo el único metal que no pudo ser detectado.

En la figura 24 se observa que en el caso del cadmio las concentraciones en leche oscilaron entre 0.11 y 0.15 mg/L, con una desviación estándar de 0.01. Este metal coincide con el patrón reportado en el suelo y alfalfa, ya que en las muestras de leche también fue el metal menos abundante.

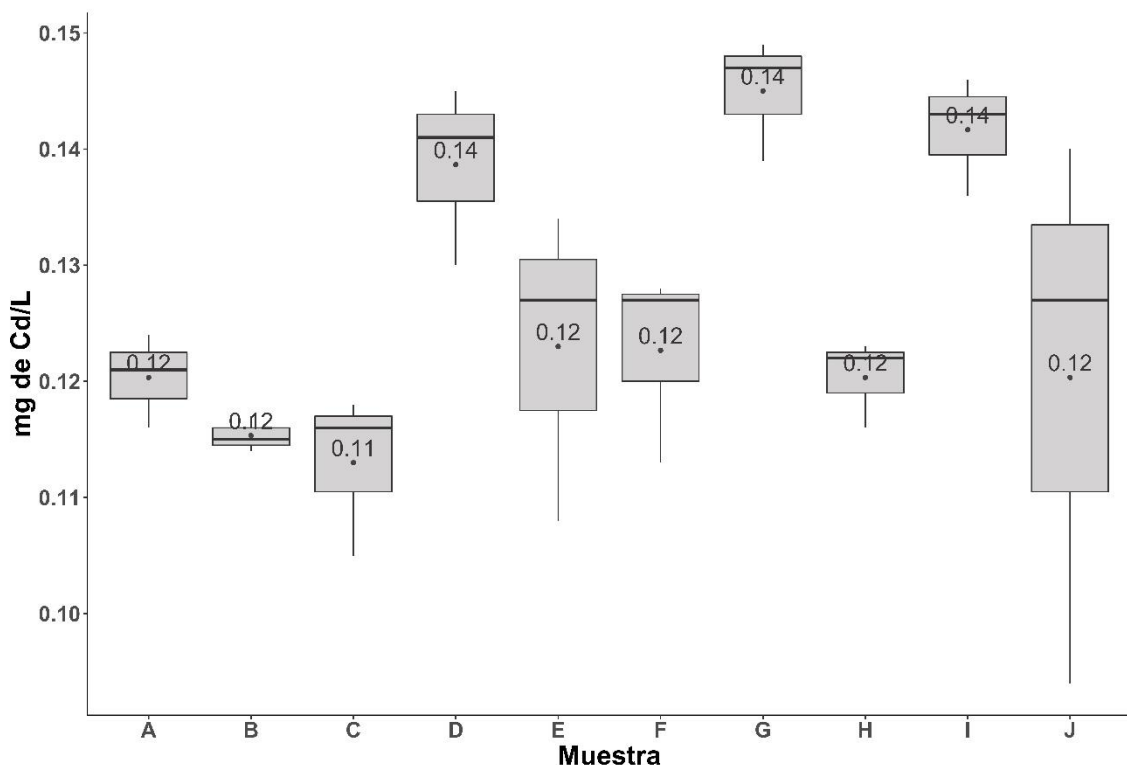


Figura 24. Comparación de las concentraciones de cadmio en leche bovina. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que D, G e I obtuvieron valores mayores en ± 0.03 con respecto a las demás muestras.

Referente al cromo, las concentraciones en leche oscilaron entre 0.11 y 0.21 mg/L con desviación estándar de 0.03. En la figura 25 se observa que la concentración más alta correspondió a la muestra D con 0.21 mg/L.

Así mismo, las muestras presentaron un comportamiento homogéneo en cuanto a las diferencias entre triplicados. La diferencia entre la concentración más alta y el resto de las muestras fue de ± 0.08 . No se observó alguna muestra con comportamiento particular o distinto.

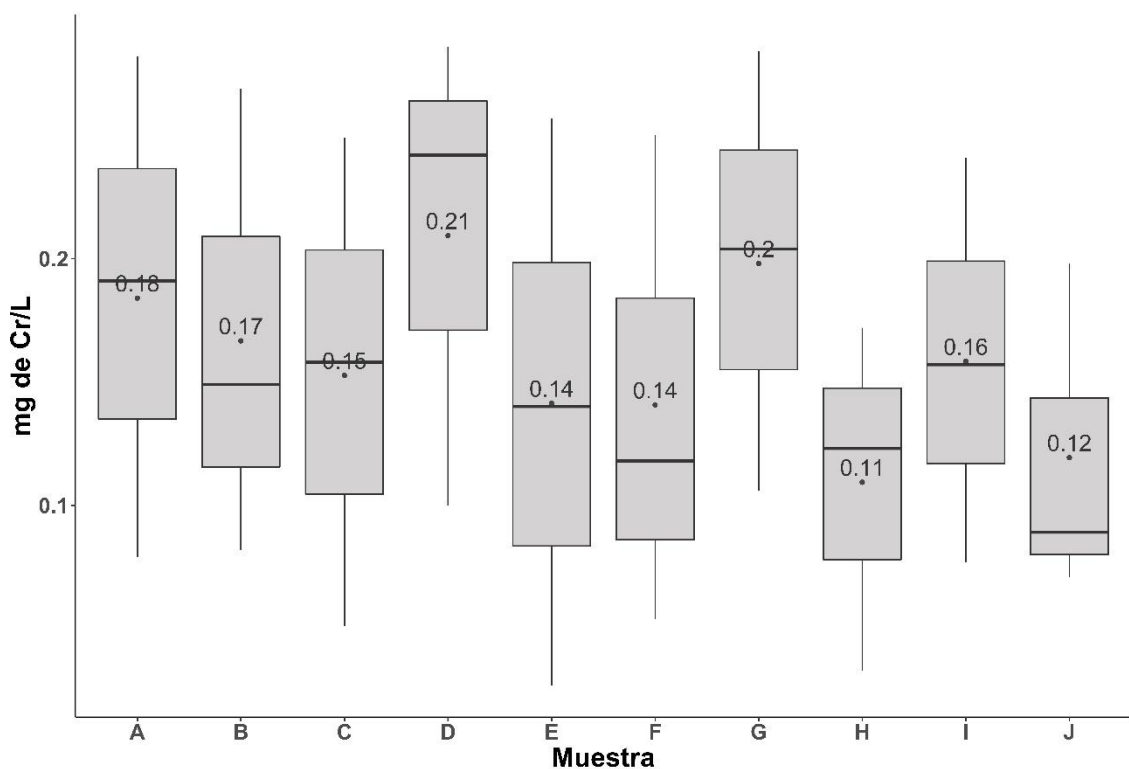


Figura 25. Comparación de las concentraciones de cromo en leche bovina. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que I obtuvo valores mayores en ± 0.03 con respecto a las demás muestras.

Por último, el níquel fue nuevamente el metal que se presentó en mayor concentración en leche, al igual que la alfalfa. Las concentraciones de este metal en leche bovina oscilaron entre 0.38 y 0.45 mg/L con una desviación estándar de 0.02.

En la figura 26, se aprecia que la concentración más alta correspondió a la muestra G y fue de 0.45 mg/L, con una diferencia de ± 0.10 . Así mismo, la muestra D presentó mínimas diferencias entre triplicados, lo que provocó que mostrara una caja muy pequeña.

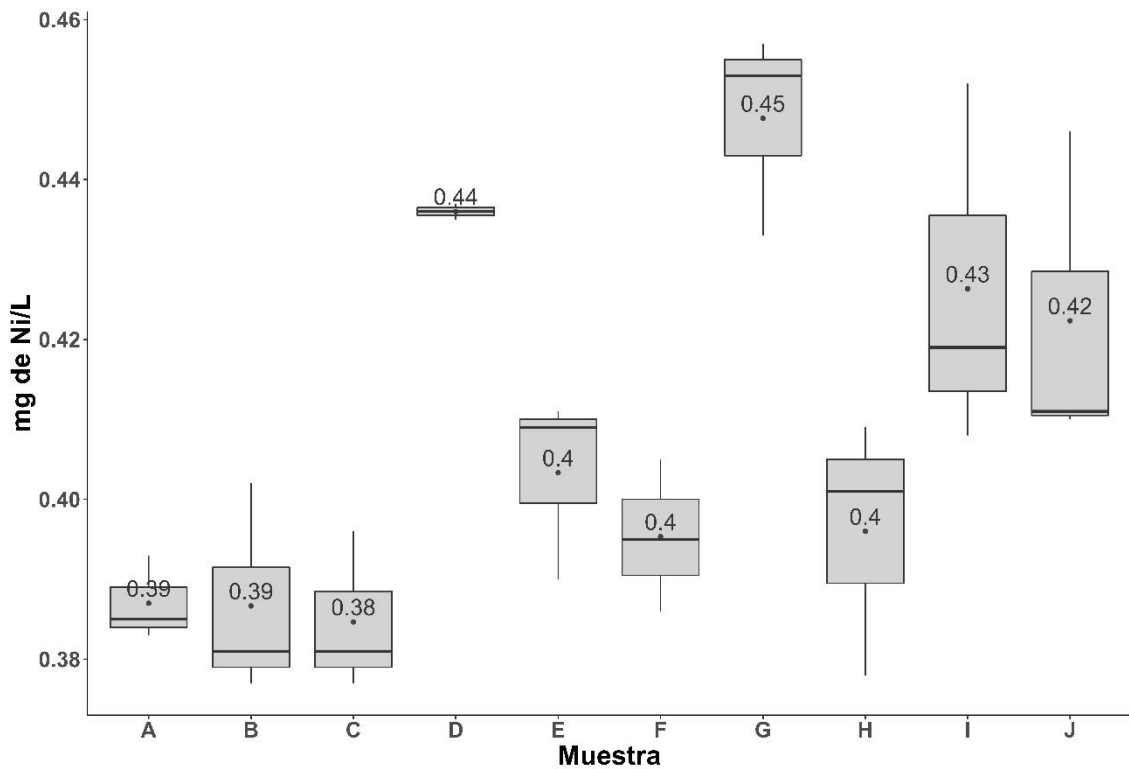


Figura 26. Comparación de concentraciones de níquel en leche bovina. Los valores escritos corresponden a las medias de los triplicados por muestra, se observa que I obtuvo valores mayores en ± 0.03 con respecto a las demás muestras.

CORRELACIONES ENTRE LAS CONCENTRACIONES DE METALES PESADOS

Con la finalidad de esclarecer el patrón de concentración de metales pesados a lo largo del sistema agua-suelo-organismo se realizó una matriz de correlación de todos los datos de concentraciones obtenidas para cada muestra con ayuda del *software* estadístico libre R y RStudio (R-Core-Team, 2013).

En el cuadro 8 se enlistan las correlaciones estadísticamente significativas obtenidas a partir de la realización de la matriz (Anexo 1) y como se puede observar no se presenta algún patrón de correspondencia en general. Las correlaciones con más significancia son las encontradas entre las concentraciones de cadmio y níquel en la leche bovina, así como la concentración de níquel en suelo con la concentración de plomo en el suelo.

Cuadro 8. Correlaciones estadísticamente significativas entre metales.

| Relación | Coefficiente |
|-------------------------------------|---------------------|
| Cadmio en leche con níquel en leche | 0.93 |
| Níquel en suelo con plomo en suelo | 0.91 |
| Cadmio en agua con cromo en hoja | 0.88 |
| Cromo en agua con cromo en tallo | 0.8 |
| Plomo en agua con cromo en suelo | 0.76 |
| Plomo en agua con níquel en agua | 0.75 |
| Cadmio en leche con cadmio en hoja | 0.67 |
| Cadmio en agua con níquel en hoja | 0.65 |
| Cadmio en leche con cromo en leche | 0.65 |
| Níquel en tallo con níquel en hoja | 0.63 |
| Cromo en suelo con níquel en leche | -0.64 |
| Cromo en suelo con níquel en hoja | -0.7 |
| Cromo en suelo con cadmio en leche | -0.74 |

SÍNTESIS SOBRE LA ACUMULACIÓN DE METALES PESADOS

Al comparar las concentraciones obtenidas en la totalidad de las muestras estudiadas puede observarse que en cadmio, cromo y níquel el gradiente de concentración es: Agua<Suelo<Alfalfa>Leche. Lo anterior significa que las concentraciones de cadmio cromo y níquel aumentan gradualmente al pasar del agua al suelo y del suelo a la alfalfa. Con relación a leche bovina, las concentraciones en cadmio, cromo y níquel fueron menores a las de alfalfa y suelo, pero más altas que las concentraciones detectadas en el agua residual, con excepción únicamente de las muestras H y J en cadmio.

El plomo, presentó un comportamiento distinto al resto de los metales pesados. Este elemento fue el encontrado en mayor concentración en el suelo, en concentraciones entre 0.74 y 0.96 mg/kg, pero no fue detectado en alfalfa ni en leche bovina.

Respecto a los índices de correlación, si bien no se encontró un patrón en específico de relaciones lineales entre los elementos del sistema, es importante considerar que la disponibilidad de los metales está influenciada por múltiples variables y que el trabajo experimental fue realizado para metales en concentración total.

A partir de estos resultados se evidencia la acumulación de cadmio, cromo, plomo y níquel en los suelos agrícolas de Ixmiquilpan Hidalgo, al igual que la acumulación de cadmio, cromo y níquel en los órganos comestibles de *Medicago sativa L.* y la leche bovina procedente del ganado de la región.

En los cuadros 9, 10, 11, 12 y 13 se enlistan las concentraciones obtenidas en agua residual, suelo agrícola, hoja de alfalfa, tallo de alfalfa y leche bovina respectivamente y al observarlos, resulta evidente la diferencia entre los límites nacionales e internacionales para el agua residual, así como la deficiencia de normatividad para el resto de las muestras. Debido a la acumulación de metales pesados, es necesaria la implementación de normas más estrictas que eviten y ayuden a mitigar este problema antes de que las concentraciones alcancen niveles tóxicos e impidan el desarrollo de otros organismos.

Cuadro 9. Concentraciones de Cd, Cr, Pb y Ni en agua residual

| Agua residual (mg/L) | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| Muestra | Cd | Cr | Ni | Pb |
| A | 0.10 | 0.05 | 0.27 | 0.14 |
| B | 0.10 | 0.14 | 0.27 | 0.14 |
| C | 0.10 | 0.05 | 0.27 | 0.17 |
| D | 0.10 | 0.08 | 0.27 | 0.15 |
| E | 0.10 | 0.03 | 0.26 | 0.12 |
| F | 0.10 | 0.06 | 0.26 | 0.13 |
| G | 0.10 | 0.07 | 0.25 | 0.11 |
| H | 0.12 | 0.06 | 0.26 | 0.11 |
| I | 0.12 | 0.02 | 0.25 | 0.12 |
| J | 0.13 | 0.11 | 0.27 | 0.13 |
| Media | 0.11 | 0.07 | 0.26 | 0.13 |
| Desvest | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.02 |
| Límite nacional ¹ | 0.2 | 1 | 2 | 0.5 |
| Límite internacional ² | 0.01 | 0.1 | 0.2 | 0.5 |

1 Valores obtenidos de la NOM-001-SEMARNAT-1996

2 Valores obtenidos de FAO (1992)

NA*: No aplica por falta de límite permisible.

ND: Elemento no detectado.

Cuadro 10. Concentraciones de Cd, Cr, Pb y Ni en suelo.

| Suelo agrícola (mg/kg) | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| Muestra | Cd | Cr | Ni | Pb |
| A | 0.14 | 0.32 | 0.51 | 0.96 |
| B | 0.14 | 0.25 | 0.38 | 0.80 |
| C | 0.13 | 0.42 | 0.34 | 0.81 |
| D | 0.14 | 0.27 | 0.36 | 0.79 |
| E | 0.14 | 0.31 | 0.38 | 0.82 |
| F | 0.12 | 0.33 | 0.30 | 0.74 |
| G | 0.13 | 0.18 | 0.30 | 0.75 |
| H | 0.14 | 0.21 | 0.36 | 0.77 |
| I | 0.13 | 0.22 | 0.32 | 0.81 |
| J | 0.13 | 0.32 | 0.38 | 0.86 |
| Media | 0.13 | 0.28 | 0.36 | 0.81 |
| Desvest | 0.01 | 0.07 | 0.06 | 0.06 |
| Límite nacional | NA* | NA* | NA* | NA* |
| Límite internacional ¹ | 0.01 | NA* | NA* | 0.01 |

1 Valores obtenidos del ministerio de Japón (1994)

NA*: No aplica por falta de límite permisible.

ND: Elemento no detectado.

Cuadro 11. Concentraciones de Cd, Cr, Pb y Ni en hoja de alfalfa

| Hoja de alfalfa (mg/kg) | | | | |
|-------------------------|------|------|------|-----|
| Muestra | Cd | Cr | Ni | Pb |
| A | 0.16 | 0.21 | 0.37 | ND |
| B | 0.16 | 0.20 | 0.38 | ND |
| C | 0.16 | 0.20 | 0.37 | ND |
| D | 0.16 | 0.20 | 0.38 | ND |
| E | 0.15 | 0.21 | 0.37 | ND |
| F | 0.16 | 0.22 | 0.37 | ND |
| G | 0.22 | 0.22 | 0.38 | ND |
| H | 0.16 | 0.23 | 0.39 | ND |
| I | 0.16 | 0.23 | 0.40 | ND |
| J | 0.16 | 0.25 | 0.38 | ND |
| Media | 0.16 | 0.22 | 0.38 | ND |
| Desvest | 0.02 | 0.02 | 0.01 | ND |
| Límite nacional | NA* | NA* | NA* | NA* |
| Límite internacional | NA* | NA* | NA* | NA* |

NA*: No aplica por falta de límite permisible.
 ND: Elemento no detectado.

Cuadro 12. Concentraciones de Cd, Cr, Pb y Ni en tallo de alfalfa.

| Tallo de alfalfa (mg/kg) | | | | |
|--------------------------|------|------|------|-----|
| Muestra | Cd | Cr | Ni | Pb |
| A | 0.15 | 0.34 | 0.44 | ND |
| B | 0.16 | 0.42 | 0.45 | ND |
| C | 0.15 | 0.37 | 0.45 | ND |
| D | 0.15 | 0.38 | 0.45 | ND |
| E | 0.16 | 0.37 | 0.44 | ND |
| F | 0.15 | 0.36 | 0.43 | ND |
| G | 0.15 | 0.35 | 0.45 | ND |
| H | 0.16 | 0.36 | 0.45 | ND |
| I | 0.15 | 0.36 | 0.46 | ND |
| J | 0.15 | 0.42 | 0.43 | ND |
| Media | 0.15 | 0.37 | 0.44 | ND |
| Desvest | 0.00 | 0.03 | 0.01 | ND |
| Límite nacional | NA* | NA* | NA* | NA* |
| Límite internacional | NA* | NA* | NA* | NA* |

NA*: No aplica por falta de límite permisible.
 ND: Elemento no detectado.

Cuadro 13. Concentraciones de Cd, Cr, Pb y Ni en leche bovina.

| Leche bovina (mg/L) | | | | |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Muestra | Cd | Cr | Ni | Pb |
| A | 0.12 | 0.18 | 0.39 | ND |
| B | 0.12 | 0.17 | 0.39 | ND |
| C | 0.11 | 0.15 | 0.38 | ND |
| D | 0.14 | 0.21 | 0.44 | ND |
| E | 0.12 | 0.14 | 0.40 | ND |
| F | 0.12 | 0.14 | 0.40 | ND |
| G | 0.15 | 0.20 | 0.45 | ND |
| H | 0.12 | 0.11 | 0.40 | ND |
| I | 0.14 | 0.16 | 0.43 | ND |
| J | 0.12 | 0.12 | 0.42 | ND |
| Media | 0.13 | 0.16 | 0.41 | ND |
| Desvest | 0.01 | 0.03 | 0.02 | ND |
| Límite nacional ¹ | NA* | NA* | NA* | 0.1 |
| Límite internacional | NA* | NA* | NA* | NA* |

1 Valores obtenidos de la NOM-184-SSA1-2002

NA*: No aplica por falta de límite permisible.

ND: Elemento no detectado.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA RESIDUAL

El primer componente abordado en esta investigación fue el agua residual. A pesar de la evidencia existente de la presencia de metales pesados en el agua residual proveniente de la Zona Metropolitana del Valle de México, se corroboró experimentalmente la presencia de los metales de interés en el agua que alimentaba a los puntos de muestreo. Respecto a los resultados obtenidos, en la totalidad de las muestras de agua residual se detectó la presencia de cadmio, cromo, plomo y níquel en concentraciones variables.

La presencia de los metales pesados en el agua está influenciada por su comportamiento. Cuando un compuesto químico que contiene metales pesados entra en contacto con el agua, puede sufrir distintas reacciones dependiendo de su solubilidad. Una de estas reacciones y la que mayor peso tiene en su acumulación es la complejación, donde las moléculas de agua funcionan como ligando, formando una esfera de solvatación alrededor del metal en estado iónico. Las formas generadas a partir de esta reacción reciben el nombre de *Metal aquo complexes* (conocidos en español simplemente como complejos acuosos) (Richens, 1997).

Debido al estado de oxidación y características de cada metal el complejo que se forma puede variar, sin embargo, en caso del cadmio, cromo, plomo y níquel y la mayoría de los metales de transición, la forma $[M(OH_2)_6]^{n+}$ es la más común, donde la letra M representa al metal, (Odgen y Beer, 2006), esta forma le brinda al metal estabilidad, pero le permite interactuar químicamente con otros componentes en el medio gracias a la debilidad de los enlaces formados y a que el complejo constituye en sí mismo un catión.

En el caso de los metales estudiados, considerando únicamente los estados de oxidación 2+, los cationes formados reciben el nombre de hexaaqua-cadmio(II), *hexaaqua-cromo(II)*, hexaaqua-plomo(II) y hexaaqua-níquel(II), mismos que se ilustran en la figura 27 con su respectiva fórmula molecular.

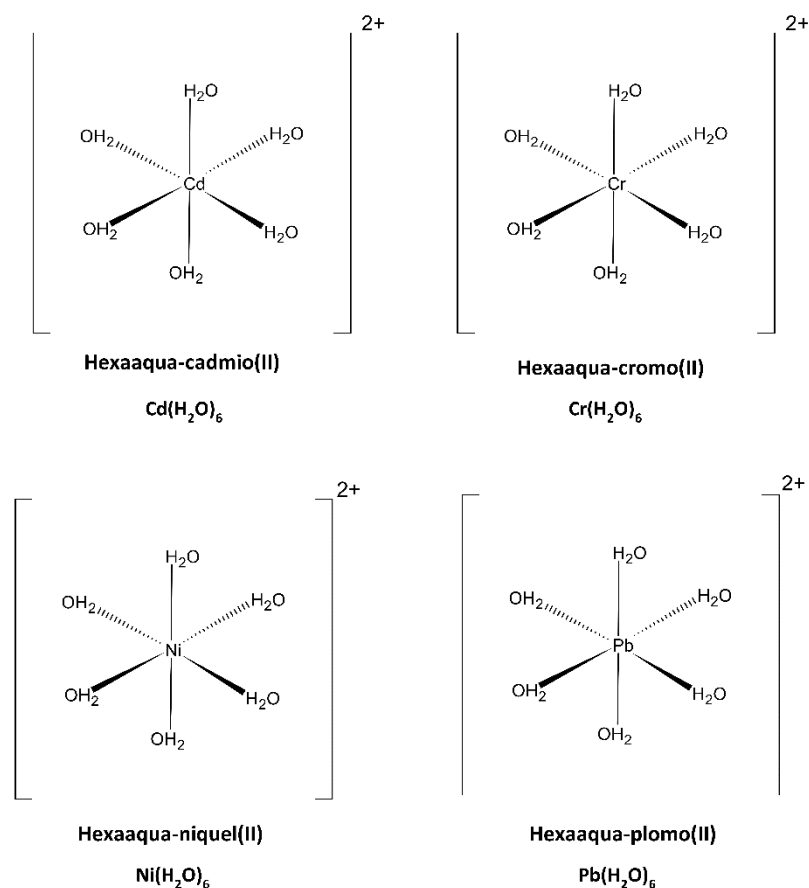


Figura 27. Complejos acuosos esperados a formarse con los metales estudiados.

Se ejemplifican las fórmulas moleculares y desarrolladas de los complejos acuosos formados entre los metales estudiados en su estado de oxidación 2+ y el agua residual. Realizado por medio del *software* ACD/ChemSketch (2019).

La carga positiva que adquieren estos complejos los vuelve cationes y es esta característica la que favorece su interacción con las partículas de carga negativa presentes en el medio circundante en una parcela de cultivo, estos son: las arcillas, los ácidos húmicos, y los aniones presentes en la solución del suelo, por ello, es necesaria una regulación eficiente de las concentraciones de metales en agua residual.

Al cotejar las concentraciones obtenidas resulta evidente la diferencia existente entre los límites permisibles nacionales e internacionales. La FAO (1992) brinda atención particular a las concentraciones de metales pesados en el agua residual debido a su acumulación en suelos y organismos vegetales, así como por la toxicidad en humanos, no así la norma oficial mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996) , que es más laxa y permite concentraciones más elevadas en el agua residual a pesar de las problemáticas mencionadas con anterioridad.

CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN SUELO

Realizar la caracterización edáfica y conocer el estado actual del suelo estudiado permite comprender de mejor forma la dinámica y procesos que influyen en la acumulación de los metales a través del sistema agua-suelo-organismo. El segundo componente de este sistema es el suelo y previamente se han descrito las características de los suelos de la zona de estudio, no obstante, es necesario saber qué significa esto y qué consecuencias tiene para la acumulación de los metales pesados.

El área de estudio es una zona montañosa que se encuentra influenciada por la Sierra Madre Oriental y el Eje Neovolcánico transversal que propician una topografía accidentada (INEGI, 1990). El Servicio Geológico Mexicano (1997) en la carta geológico-minera de Pachuca F14-11 que abarca el municipio de Ixmiquilpan, Hidalgo con escala 1:250,000, señala que el tipo de roca dominante en los puntos de muestreo corresponde a sedimento Lacustre o aluvión. Por otro lado, la carta edafológica de la República mexicana con escala 1:1000000 elaborada por el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales y Agropecuarias (1995) indica que en los puntos de muestreo el tipo de suelo predominante es el Leptosol renzico (Figura 2) que es descrito por la FAO (2015) en la base referencial mundial del recurso suelo 2014 como suelos poco profundos, con presencia de roca caliza en fragmentos gruesos y comúnmente encontrados en zonas montañosas.

Las características de la zona de estudio coincidieron con lo reportado en la carta Edafológica de INEGI, esto significa que los suelos de los puntos de muestreo de Ixmiquilpan Hidalgo son calcáreos, someros, con bajo contenido de arcilla y con influencia de calizas; únicamente las muestras H y J presentaron mayor proporción de arcillas (27.47 y 31.76% respectivamente). No obstante, las prácticas agrícolas de la región pueden modificar las propiedades de los suelos, razón por la cual es necesario realizar la caracterización edáfica.

Los suelos de la zona de estudio se caracterizaron por presentar una textura franco-arenosa como clase textural dominante. Esto significa que entre el 70 y

80% del suelo está compuesto de arena y limo, con mayor proporción de arena que como se observa en el cuadro 6, oscila entre 42.89 y 75.64 %.

En el cuadro 2, donde fueron enlistados previamente los diámetros de clasificación de las partículas del suelo, se observa que según la clasificación de IUSS (2014) la arena está constituida por partículas con diámetros de los 2.00 mm a los 0.125 mm, así como el limo corresponde a partículas con diámetros que van de los 0.063 mm a los 0.02 mm. Dado esto, la arena y el limo se consideran partículas gruesas al compararlas con las arcillas que no son visibles a simple vista debido a su diámetro de 0.002 mm.

Los suelos con partículas de diámetro grueso propician un aumento en la cantidad de macroporos y con ello un ambiente edáfico de buen drenaje y aeración (Brady y Weil, 2008). Esto coincide con lo observado en las muestras estudiadas donde se encontró un porcentaje de espacio poroso de entre 49.39 y 58.94 % así como una retención de humedad media de entre 27.97 a 44.48%.

Los suelos con alto contenido de arena, como los suelos con textura franco-arenosa suelen clasificarse como poco fértiles debido a la pobre superficie de contacto que presentan las partículas de diámetro más grueso, en comparación con la alta retención de las arcillas (Brady y Weil, 2008), sin embargo, el contenido de materia orgánica contribuye en más del 60% a la capacidad de intercambio catiónico de un suelo debido a la actividad química de las sustancias húmicas (Schnitzer, 1965).

En los suelos estudiados, la actividad agrícola, así como el uso de agua residual ha propiciado un reciclaje constante de carbono entre el suelo y los organismos vegetales, lo cual se ve reflejado en los niveles medios de materia orgánica, con valores que oscilan entre 1.50 a 2.62%, que favorecen el intercambio catiónico, mismo que alcanzó valores de entre 17.55 a 19.81 Cmol/Kg y que corresponden a suelos medianamente fértiles.

Lo anterior significa que el intercambio catiónico tanto de nutrientes como de metales pesados se ve favorecido e influenciado por los contenidos de materia orgánica en los suelos de los puntos de muestreo y esta misma característica permite el desarrollo de *Medicago sativa L.*

De igual forma, la zona de estudio se caracteriza por presentar en el 52 % del territorio, clima semiseco templado con temperaturas máximas promedio de 30.2 °C (Fernandez-Eguiarte *et al.*, 2019). Allen *et al.* (1998) señalan que la temperatura ambiente tiene influencia directa sobre el porcentaje de evapotranspiración de los cultivos, misma que alcanza un incremento mayor al 60% en temperaturas de entre los 20° a 30°C en contraste con las regiones de climas más fríos. Lo anterior propicia que en los puntos de muestreo la evapotranspiración del agua de riego sea constante y que las sales disueltas producto de la meteorización de la roca caliza precipiten y permanezcan en el medio edáfico. Esto se ve reflejado en los niveles de pH que oscilaron entre 8.05 y 8.31, considerados ligeramente alcalinos.

Adicionalmente, los parámetros de los suelos de la zona de estudio coinciden con lo reportado por diversos autores (Quiroga y Márquez, 2000; Summers y Putnam, 2008; Undersander y Cosgrove, 2011) como parámetros óptimos para el desarrollo de *Medicago sativa L.*, estos parámetros incluyen suelos con textura franco-arenosa a franco-arcillosa, con pH de 7.5 a 8.5, de conductividad eléctrica de 0 a 2 dS.

Dado lo anterior, es posible inferir que los suelos de la zona de estudio son homogéneos, presentan un comportamiento físico y químico similar, son someros con influencia del carbonato de calcio, son medianamente fértiles con bajo contenido de arcilla, pero con un porcentaje medio de materia orgánica que favorece la CIC, ligeramente alcalinos, con efectos despreciables de salinidad y con buen drenaje y aeración que permiten el desarrollo de *Medicago sativa L.*

Con respecto a la acumulación de metales pesados en el suelo, la presencia de los metales pesados y su permanencia o movilidad está influenciada por la compleja composición del suelo y el comportamiento químico de los elementos involucrados, así como las características particulares de cada elemento con el que interactúan.

En la totalidad de las muestras estudiadas, se encontró la presencia de cadmio, cromo, plomo y níquel en concentraciones mayores a las detectadas en agua residual. Así mismo, el plomo fue el metal detectado en mayor concentración, lo

que significa que la retención de este metal en el suelo se ve favorecida por alguno de los componentes del medio edáfico. Con el propósito de conocer a mayor detalle que proceso favorece esta retención se abordará de forma breve la diferencia entre la retención por cada componente edáfico.

Los suelos de la zona de estudio al ser franco-arenosos, presentaron un bajo contenido de arcillas, en contraste con el porcentaje medio de MO por lo que una mayor proporción de los procesos de adsorción ocurren en la materia orgánica.

Referente a la adsorción en las arcillas, esta ocurre gracias a los procesos de sustitución isomórfica, que involucra el reemplazo de átomos de sílice por átomos de aluminio y con ello se generan grupos hidroxilo que les brindan carga negativa. La capacidad de intercambio catiónico de las arcillas se ve influenciada por su arreglo estructural, en particular las arcillas de arreglo 2:1 son reconocidas por su mayor CIC, tal es el caso de la montmorillonita, que pertenece al grupo de las esmectitas, tiene una capacidad de intercambio aproximada de entre 60 a 150 $\text{cmol}(+)\text{kg}^{-1}$ (Hugget, 2005). La formación de este tipo de arcillas se ve favorecida en suelos con características similares a las encontradas en la zona de estudio, por lo que se considera que en los suelos de Ixmiquilpan se puede encontrar este tipo de arcilla (Anthony *et al.*, 1995).

Previamente se mencionó que los metales pesados forman complejos acuosos que adquieren carga química positiva, esta carga favorece la atracción entre ellos y la carga negativa de las arcillas. Cuando los cationes son retenidos en el complejo mineral, quedan retenidos mediante enlaces débiles con los grupos hidroxilo de las arcillas sin formar nuevos compuestos y perdiendo la esfera de solvatación que anteriormente los rodeaba, (Uddin, 2017) por lo que pueden ser intercambiados con otros iones y de esta forma estar disponibles para su adsorción por *Medicago sativa L.*

En cuanto a las uniones por la materia orgánica, es necesario tener en cuenta que es una molécula muy compleja y no existe hasta el momento fórmula química exacta, no obstante, los ácidos húmicos corresponden a la parte con mayor actividad química de la materia orgánica debido a los procesos de

descomposición de restos vegetales y animales que dan como resultado una estructura anillada con presencia de grupos funcionales.

Para propósitos de esta investigación, se empleó la fórmula propuesta por Stevenson (1994) , misma que se observa en la figura 1. En esta fórmula predominan los grupos funcionales carboxilo, hidroxilo, amino y cetonas que interactúan con los metales pesados y al igual que con la adsorción por las arcillas las uniones ocurren por medio de enlaces débiles cuando el ion metálico pierde su esfera de solvatación, por lo que pueden ser remplazados por otros elementos y así permanecer en la solución del suelo y con ello estar disponibles para su absorción por *Medicago sativa L.*

En la figura 28 se representaron ejemplos esperados de reacciones de adsorción entre los grupos hidroxilo del complejo mineral, los grupos funcionales de los ácidos húmicos y el cadmio, cromo, plomo y níquel. Debido a la valencia de los metales estudiados y considerando el estado de oxidación 2+, pueden formar un enlace con los grupos hidroxilo de las arcillas y al mismo tiempo formar enlaces con los ácidos húmicos, creando puentes entre ambas moléculas y con ello establecer un complejo órgano-mineral en el medio edáfico, brindándole mayor estabilidad química a ambas moléculas.

Estos ejemplos de adsorción representan las formas principales en las que el cadmio, cromo, plomo y níquel son acumulados en la fase sólida del suelo y con ello pueden estar biodisponibles. Así mismo, esto explica también la razón por la que a pesar de que las concentraciones en el agua residual fueron bajas, se presentaron en mayor concentración en el suelo.

No obstante, existe otro factor que influye y propicia que el plomo sea el metal encontrado en mayor concentración, aun cuando no fue el metal más abundante en el agua residual. Esto se debe a la interacción de los metales pesados con la fase líquida del suelo y los aniones disueltos. En la fase líquida del suelo, los iones metálicos pueden formar nuevos compuestos con otras moléculas y la precipitación o solubilidad de estos compuestos determinará si el metal se encuentra o no biodisponible.

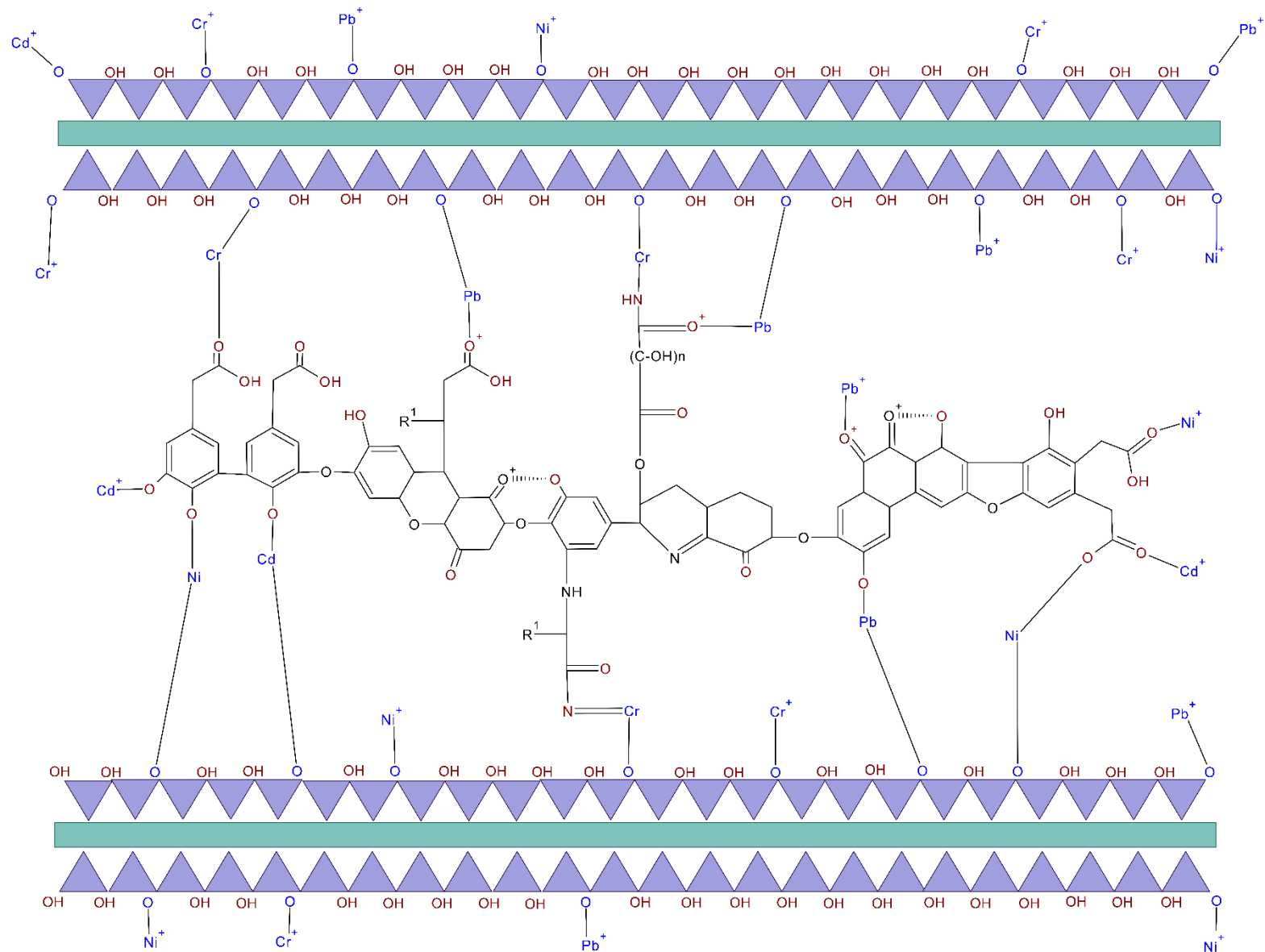


Figura 28. Representación de enlaces formados entre los metales estudiados, arcillas y ácidos húmicos. Se ejemplifican algunas formas posibles de enlaces entre el Cd, Cr, Pb y Ni con los grupos funcionales de las arcillas y los ácidos húmicos. En color rojo se identifican los grupos funcionales de posible unión tanto en las arcillas como en el humus y en color azul, los elementos y grupos involucrados en los enlaces formados. Esta representación únicamente considera las formas 2+ de los metales pesados. Los triángulos morados con rectángulos verdes representan láminas de arcillas 2:1. Esta ilustración fue elaborada por medio del *software* ACD/ChemSketch (2019).

Los suelos de la zona de estudio, debido a su ubicación geográfica presentan influencia del carbonato de calcio (CaCO_3) producto de la meteorización de roca caliza. Este factor propicia la formación de sales y esto influye a los niveles de pH, que en este caso correspondieron a ligeramente alcalinos.

Si bien el CaCO_3 se encuentra precipitado en los suelos de Ixmiquilpan como parte de rocas calizas, la formación de ácido carbónico a partir de la respiración de la biota del suelo (Phillips y Nickerson, 2015), así como la fijación de nitrógeno de *Medicago sativa L.* a partir de las formas NO_3^- (Nye, 1981) provocan gradientes de iones H^+ que pueden acidificar el suelo y con ello propiciar la disponibilidad de aniones comunes como los nitratos, fosfatos, sulfatos, óxidos, hidróxidos y carbonatos (Johnson y Cole, 1980).

En el cuadro 14 se enlistan algunos de los compuestos esperados a formarse entre estos aniones con el cadmio, cromo, plomo y níquel, así como su solubilidad en g/100 mL de agua. Como se observa, la totalidad de los carbonatos, fosfatos e hidróxidos formados resultarían insolubles en la solución del suelo, únicamente el sulfato de níquel, sulfato de cadmio, así como la totalidad de los nitratos formados tienen algún grado de solubilidad en el agua.

En el caso del plomo, este metal es el menos soluble de todos los estudiados, se observa en el cuadro 14 que el nitrato de plomo tiene la solubilidad más baja de 52 g/100 mL H_2O , por lo que su disponibilidad para ser absorbido por *Medicago sativa L.* es menor en comparación de las solubilidades presentadas en el resto de los metales.

Guerra-Coss (2014) realizó la cuantificación de aniones y sales solubles disponibles en los suelos de la localidad de Maguey Blanco, Ixmiquilpan y reportó concentraciones máximas de $23.59 \text{ cmol}(+)\text{kg}^{-1}$ para el ion sulfato, a comparación de las concentraciones máximas de $0.068 \text{ cmol}(+)\text{kg}^{-1}$ para el ion carbonato. Dado lo anterior, las formas intercambiables en sulfatos de metales pesados en los suelos de Ixmiquilpan Hidalgo podrían verse favorecidas sobre las formas precipitadas.

Cuadro 14. Solubilidad de los compuestos más comunes en el suelo con Cd, Cr, Pb y Ni

| Cadmio | | | |
|--|---|--|-------------------------------|
| Primera energía de ionización = 867.8 kJ/mol | | | |
| Anión | Fórmula | Solubilidad (g/100 mL H₂O) | Fuente |
| Nitrato | Cd(NO ₃) ₂ | 156 | (Lide, 2007) |
| Fosfato | Cd ₃ (PO ₄) ₂ | Insoluble | (Uehara <i>et al.</i> , 1959) |
| Oxido | CdO | Insoluble | (Lide, 2007) |
| Hidróxido | Cd(OH) ₂ | Insoluble | (Lide, 2007) |
| Sulfato | CdSO ₄ | 76.7 | (Lide, 2007) |
| Carbonato | Cd(CO ₃) | Insoluble | (Lide, 2007) |

| Cromo | | | |
|--|---|--|----------------|
| Primera energía de ionización = 652.9 kJ/mol | | | |
| Anión | Fórmula | Solubilidad (g/100 mL H₂O) | Fuente |
| Nitrato | Cr(NO ₃) ₃ | 81 | (NIOSH, 2014) |
| Fosfato | CrPO ₄ | Insoluble | (ATSDR, 2000) |
| Óxido | CrO ₂ | Insoluble | (O'Neil, 2013) |
| Hidróxido | Cr(OH) ₃ | Insoluble | (Lewis, 2016) |
| Sulfato | Cr ₂ (SO ₄) ₃ | Insoluble | (Gamble, 2019) |
| Carbonato | CCrO ₃ | Insoluble | (Lewis, 2016) |

| Níquel | | | |
|--|---|--|----------------------------------|
| Primera energía de ionización = 737.1 kJ/mol | | | |
| Anión | Fórmula | Solubilidad (g/100 mL H₂O) | Fuente |
| Nitrato | Ni(NO ₃) ₂ | 243 | (IARC, 1976) |
| Fosfato | Ni ₃ (PO ₄) ₂ | Insoluble | (NPI, 2017) |
| Óxido | NiO | Insoluble | (Budavari <i>et al.</i> , 1989) |
| Hidróxido | Ni(OH) ₂ | Insoluble | (IARC, 1976) |
| Sulfato | NiSO ₄ | 77.5 | (Lascelles <i>et al.</i> , 2005) |
| Carbonato | Ni(CO) ₃ | Insoluble | (Lascelles <i>et al.</i> , 2005) |

| Plomo | | | |
|--|---|--|-----------------|
| Primera energía de ionización = 715.6 kJ/mol | | | |
| Anión | Fórmula | Solubilidad (g/100 mL H₂O) | Fuente |
| Nitrato | Pb(NO ₃) ₂ | 52 | (ILO/WHO, 2017) |
| Fosfato | Pb ₃ (PO ₄) ₂ | Insoluble | (Lide, 2007) |
| Óxido | PbO | Insoluble | (O'Neil, 2013) |
| Hidróxido | Pb(OH) ₂ | Insoluble | (Lide, 2007) |
| Sulfato | PbSO ₄ | Insoluble | (Lide, 2007) |
| Carbonato | Pb(CO ₃) | Insoluble | (ILO/WHO, 2017) |

No obstante, resulta importante tomar en cuenta la energía de ionización de los elementos, debido a que este factor influye en la solubilidad de los compuestos formados al constituir la energía mínima necesaria para quitarle un electrón a la molécula formada (Huheey *et al.*, 2006).

Respecto a los metales estudiados, como se observa en el cuadro 14, la mayor energía corresponde al cadmio (867.8 kJ/mol) y la menor energía corresponde al cromo (652.9 kJ/mol), luego entonces, será más fácil que los nitratos de cromo se solubilizan, en comparación con los nitratos de cadmio. En los resultados obtenidos, se observó que el gradiente de concentración en suelos fue Pb>Ni>Cr>Cd, esto contrasta con la información presentada previamente, ya que se esperaría que la concentración de cadmio fuese mayor al tener una mayor energía de ionización y con ello mayor estabilidad en las sales formadas. No obstante, la precipitación de estos compuestos pudo haber influido durante el proceso de digestión y por ello no haber sido detectadas durante las lecturas. Es importante tener en cuenta que la metodología empleada detecta metales en concentración total, por tanto, con los datos obtenidos únicamente puede realizarse una aproximación teórica sobre la especiación química de los metales.

En el caso del cadmio (Loganathan *et al.*, 2012; Naidu *et al.*, 1994), cromo (Cifuentes *et al.*, 1996), plomo (Harter, 1983; Martínez-Villegas *et al.*, 2004; McKenzie, 1980; Pierangeli *et al.*, 2001) y níquel (Puls y Bohn, 1988) estudios previos han reportado la posible existencia de una relación lineal entre el pH y la adsorción, lo que significa que a mayor pH, mayor adsorción. No obstante, debido a las características específicas de cada suelo no existe una regla general que pueda aplicarse para predecir estos sucesos en la zona de estudio, la única forma de conocer con exactitud la cantidad de metales en cada proceso es mediante la extracción secuencial propuesta por Tessier *et al.* (1979).

Consecuentemente, si bien no se conoce con exactitud la proporción en la que la adsorción domina sobre la precipitación del cadmio, cromo, y níquel, resulta evidente que estos metales se encuentran disponibles para la absorción por *Medicago sativa L.* y a su vez están acumulándose en los suelos de la zona de estudio, únicamente a excepción del plomo, del cual se infiere que estuvo preferentemente formando sales metálicas y eso limitó su disponibilidad.

CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN *Medicago sativa L.*

Respecto al componente organismo, uno de los elementos estudiados fue la alfalfa común o *Medicago sativa L.* Esta planta fue elegida por la alta producción y consumo en la zona, ya que es una planta de importancia económica al ser empleada como forraje y alimento de ganado, en particular el vacuno.

La alfalfa, una vez cosechada puede ser consumida fresca, seca o emplearse en la elaboración de pellets. Esta variedad de presentaciones propicia que sea consumida no solo en distintas zonas de la república, sino que también en otros países. Como se mencionó previamente, el estado de Hidalgo es el segundo estado líder productor de Alfalfa a nivel nacional y la alfalfa producida en México es exportada a países como los Emiratos Árabes Unidos, Japón, China y Corea del Sur (SIAP, 2018). De acuerdo en lo anterior, la acumulación de metales pesados en los organismos de *Medicago sativa L.* producida en México influye y le concierne no solo al estado de Hidalgo.

En virtud de que el propósito de esta investigación fue evaluar la acumulación en la alfalfa como vía de transporte de metales pesados para el ganado vacuno, se emplearon únicamente el tallo y hoja de los organismos colectados para cuantificar cadmio, cromo, plomo y níquel.

Se registró la presencia de cadmio, cromo y níquel en la totalidad de las muestras de tallo y hoja, únicamente el plomo no fue detectado en el tejido vegetal. No existen hasta el momento normatividades nacionales o internacionales que establezcan límites permisibles del contenido de metales pesados en alfalfa que sea empleada como consumo humano o forrajero, cultivada con agua residual. Únicamente existen registros sobre los niveles letales para el organismo. Debido a que el objetivo de esta investigación radica en evaluar la acumulación en organismos cosechados, estos parámetros de concentración letal no fueron cotejados con los resultados obtenidos.

La acumulación de cadmio, cromo y níquel en los tejidos vegetales de la alfalfa se debe a los mecanismos de absorción y transporte de iones comúnmente usados por las plantas. Las paredes celulares de los organismos vegetales están

involucradas en estos procesos y suelen estar compuestas por polisacáridos, compuestos fenólicos y proteínas que tienen distintos grupos funcionales como el carboxilo, sulfato, fosfato y amino que les brindan carga negativa y con ello, les permiten interactuar con los cationes presentes en el suelo (Fritz, 2007).

En el caso de *Medicago sativa L.*, sus paredes celulares son muy complejas, ya que se han identificado más de 100 proteínas distintas en su conformación, no obstante, de forma general se le considera una pared celular rica en prolina (Watson *et al.*, 2004). Por esto, resulta complicado establecer una fórmula única o una molécula dominante en las paredes celulares de la alfalfa, sin embargo, la presencia de prolina conlleva a que los grupos funcionales sean en mayor proporción grupos carboxilo y amino.

La carga negativa de la pared celular, brindada por la presencia de grupos funcionales, favorece el intercambio catiónico entre los cationes metálicos y las raíces de *Medicago sativa L.* Una vez que los cationes son atraídos a las raíces, estos se acumulan en el apoplasto y pueden permanecer retenidos en la pared celular, o pasar al citoplasma por difusión simple o por medio de proteínas transportadoras (Sattelmacher, 2001). Posterior a que los cationes metálicos son absorbidos por las raíces, pueden ser transportados por el xilema junto con el agua y otros cationes hasta otros tejidos, como el tallo y las hojas (McElrone *et al.*, 2013).

En los resultados obtenidos se encontró presencia de cadmio, cromo y níquel tanto en tallo como en hoja y ambos en concentraciones mayores que en el suelo. A partir de esto, es posible inferir que estos metales estuvieron disponibles para su absorción por *Medicago sativa L.*, no fueron retenidos en la pared celular y fueron transportados por el Xilema desde la raíz hasta los órganos comestibles.

En el caso del plomo, no fue detectado en el tejido vegetal y como se mencionó con anterioridad, se debe a su baja solubilidad. Al ser el menos soluble del grupo de metales estudiados, este metal tiende a precipitarse y por lo tanto no estar disponible para la absorción por las raíces de *Medicago sativa L.*

CONCENTRACIÓN DE METALES PESADOS EN LECHE BOVINA

El último elemento estudiado dentro de esta investigación fue la leche bovina. Si bien Hidalgo no es considerado dentro del grupo de los 10 principales estados productores de leche, esta actividad si constituye la principal actividad económica de Ixmiquilpan, Hidalgo (SIAP, 2019) y el ganado bovino es el principal consumidor de alfalfa forrajera.

Al evaluar las concentraciones de los metales pesados elegidos, se encontró presencia de cadmio, cromo y níquel en la totalidad de las muestras. El plomo fue el único metal no detectado. Hasta el momento, no se cuenta con normatividad nacional o internacional que regule las concentraciones de metales pesados en la alfalfa forrajera desarrollada en parcelas con uso de agua residual, por lo que no se cotejaron con los resultados.

La presencia y acumulación de los metales pesados en la leche bovina ocurre gracias a su composición química y al transporte de iones en el ganado. Posterior a la ingestión de *Medicago sativa L.* por el ganado, esta es transportada y digerida por medio de los 4 estómagos de los rumiantes: Rumen, Reticulum, Omasum y Abomasum. En los tres primeros, la alfalfa comienza un proceso de digestión mediado por microorganismos, no obstante, es únicamente en Abomasum donde el alimento es digerido por ácidos gástricos (Moran, 2005), entre los que se incluye el ácido clorhídrico que propicia un pH de 3 en organismos sanos (Ducharme *et al.*, 2017) .

Esta acidificación del entorno propicia que los elementos presentes en el alimento digerido sean liberados en estado iónico, lo que permite que sean asimilados por difusión o transporte activo en las células de los intestinos delgado y grueso, así como transportados al torrente sanguíneo donde pueden ser acarreados hasta otros órganos (Goff, 2018). Uno de estos órganos es la ubre, donde ocurre el proceso de producción de leche.

La leche es una molécula químicamente compleja, conformada por agua (87.2g/100g), proteínas, (3.5g/100g), grasa (3.7 g/100g), lactosa (4.9 g/100g) y otros compuestos (0.72 g/100g) (Guétouache *et al.*, 2014). La composición

exacta de esta molécula varía según las condiciones a las que se encuentre expuesto el organismo en particular, no obstante, de forma general contiene los elementos mencionados, Por tanto, la leche bovina constituye una molécula con grupos funcionales como el carboxilo, amino e hidroxilo que facilitan la retención de iones.

Una vez que los metales pesados entran al torrente sanguíneo, su transporte y acumulación en cualquiera de los órganos es probable. Durante la producción de leche, los nutrimentos son transportados a la ubre por medio de la sangre y entre estos nutrimentos, también se transportan los metales pesados, que pueden interactuar con la carga negativa de los grupos funcionales presentes en la leche y propician su acumulación en esta secreción.

El análisis de leche permitió registrar la presencia de cadmio, cromo y níquel en la totalidad de las muestras. A partir de la información presentada con anterioridad es posible inferir que estos metales fueron obtenidos a partir del consumo de *Medicago sativa* L. de la región, posteriormente fueron digeridos y liberados en estado iónico, lo que permitió su ingreso al torrente sanguíneo y por lo tanto, su acumulación en la leche.

Así mismo, la totalidad de los metales detectados se encontró en concentraciones superiores al agua residual, pero menores que en *Medicago sativa* L., esto se debe a que el ganado bovino es ordeñado de forma constante y forzado a tener periodos de lactancia continuos para cubrir la demanda de rendimiento (Strucken *et al.*, 2015), lo que favorece que las concentraciones de metales pesados no se incrementen de forma abrupta

Respecto al plomo en leche, este no fue detectado, lo que demuestra la influencia del forraje contaminado por metales pesados en la acumulación en los organismos consumidores.

SÍNTESIS SOBRE LA ACUMULACIÓN DE METALES PESADOS

Al evaluar la acumulación de metales pesados en el sistema abordado en esta investigación, destaca la ineficiencia de las normatividades actuales sobre la regulación de estos contaminantes. Como se observa en los resultados obtenidos, la acumulación de cadmio, cromo y níquel a nivel organismo y la acumulación del plomo en el suelo es un proceso que ocurre pese a las bajas concentraciones de metales pesados en el agua residual. Esto significa que es necesaria la implementación de normatividades más estrictas, así como tratamientos de aguas residuales más eficientes que eviten el transporte y acumulación de metales pesados en la mejor forma posible.

Así mismo, la importancia del estudio de la dinámica de metales pesados radica en la dependencia que tiene la disociación de sales y el intercambio catiónico con el pH de la solución del suelo, ya que las parcelas estudiadas del Valle del Mezquital representan una bomba química de tiempo, es decir, que cualquier variación en el pH constituye una amenaza en la disponibilidad de los metales pesados, y de acidificarse el suelo, los compuestos precipitados pueden solubilizarse y quedar disponibles para la absorción por *Medicago sativa L.* (Stigliani, 1991).

Si bien existen múltiples factores que determinan la disponibilidad de los metales pesados para su absorción por organismos vegetales, la dominancia, ya sea de los procesos de absorción o precipitación del cadmio, cromo, plomo y níquel determinan la disponibilidad de estos contaminantes para ser absorbidos por *Medicago sativa L.*

CONCLUSIONES

Las aguas residuales provenientes de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) reutilizadas para el riego agrícola en el municipio de Ixmiquilpan, Hidalgo contienen cadmio, cromo, plomo y níquel en concentraciones inferiores a la normatividad nacional y superiores a la normatividad internacional.

Debido a la reutilización de agua residual proveniente de la Zona Metropolitana del Valle de México para el riego agrícola en Ixmiquilpan, Hidalgo, así como la cantidad de materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico, la acumulación en el suelo de cadmio, cromo, plomo y níquel se ha favorecido.

Los organismos de *Medicago sativa L.* desarrollados en las parcelas de cultivo bajo riego con agua residual de la ZMVM acumulan cadmio, cromo y níquel en tallo y hoja en cantidades suficientes para transmitirse a sus consumidores.

Los organismos de *Medicago sativa L.* desarrollados en las parcelas de cultivo estudiadas de Ixmiquilpan Hidalgo son organismos bioacumuladores al tener concentraciones de cadmio, cromo y níquel más altas que en el suelo.

La leche bovina cruda proveniente de organismos consumidores de alfalfa forrajera producida en el municipio de Ixmiquilpan, Hidalgo constituye un foco de dispersión y bioacumulación de cadmio, cromo y níquel, lo que requiere medidas de mitigación.

Debido a las características de los suelos de Ixmiquilpan, Hidalgo, las parcelas de cultivo estudiadas constituyen una bomba química de tiempo por la posible liberación de metales pesados precipitados hacia las especies potencialmente cultivables.

Dado que la dinámica de los metales está regulada en el sistema Agua-Suelo-Organismo por la presencia de grupos funcionales en las moléculas de mayor participación en la adsorción y disponibilidad de estos contaminantes, tales como el humus, arcillas, y biomoléculas, las condiciones del suelo de la zona de estudio favorecen la acumulación del cadmio, cromo, plomo y níquel.

RECOMENDACIONES

Evaluar la acumulación de cadmio, cromo, plomo y níquel en otros organismos cultivados en la región bajo el riego del agua residual proveniente de la Zona Metropolitana del Valle de México.

Cuantificar las concentraciones de cadmio, cromo, plomo y níquel en órganos del ganado de la zona con la finalidad de conocer con exactitud los valores ingeridos al consumir su carne.

Analizar la presencia de metales pesados en sangre y cabello de personas que consumen de forma regular los productos de la región con el propósito de evaluar la acumulación en humanos.

Buscar apoyo en el sector gubernamental para que el agua de reutilización agrícola en el Valle del Mezquital tenga un tratamiento terciario previo y con ello se disminuya el aporte de metales pesados.

REFERENCIAS

- Advanced Chemistry Development, I. (2019). ACD/ChemSketch. Toronto, On, Canada. Recuperado de: www.acdlabs.com,
- Agarwal, H. P., y Goodrich, J. D. (2003). Extraction of copper, nickel and cobalt from Indian Ocean polymetallic nodules. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81(2), 303-306.
- Aguilar, E., Aparicio, J., y Gutiérrez, A. (2007). Sistema de drenaje principal de la Ciudad de México. *Gaceta del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*, 4.
- Allen, R. G., Pereira, L. S., Raes, D., y Smith, M. (1998). Crop evapotranspiration-Guidelines for computing crop water requirements-FAO Irrigation and drainage paper 56. *Fao, Rome*, 300(9), D05109.
- Anthony, J., Bideaux, R., Bladh, K., y Nichols, M. (1995). Montmorillonite. *Handbook of Mineralogy. Mineralogical society of America*.
- ATSDR. (2000). *Toxicological profile for chromium*: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR. (2005). *Toxicological profile for nickel*: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR. (2007). *Toxicological profile for lead*: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- ATSDR. (2012). *Toxicological profile for cadmium*: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Barakat, M. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian journal of chemistry*, 4(4), 361-377.
- Blowes, D., Ptacek, C., Jambor, J., y Weisener, C. (2003). The geochemistry of acid mine drainage. *Treatise on geochemistry*, 9, 612.
- Bora, K. S., y Sharma, A. (2011). Phytochemical and pharmacological potential of *Medicago sativa*: a review. *Pharmaceutical biology*, 49(2), 211-220.
- Bot, A., y Benites, J. (2005). *The importance of soil organic matter: Key to drought-resistant soil and sustained food production*: Food & Agriculture Org.
- Bradl, H. (2005). Sources and origins of heavy metals *Interface Science and Technology* (Vol. 6, pp. 1-27): Elsevier.
- Brady, N., y Weil, R. (2008). *The nature and properties of soils* (Vol. 360): Pearson Prentice Hall Upper Saddle River.
- Budavari, S., O'Neil, M. J., Smith, A., y Heckelman, P. E. (1989). *The merck index* (Vol. 11): Merck Rahway, NJ.
- Buol, S. (2006). Pedogenic processes and pathways of horizon differentiation. *Soils basic concepts and future challenges. Cambridge University Press, Cambridge*, 11-21.
- Buol, S., Southard, R., Graham, R., y McDaniel, P. (2011). *Soil genesis and classification*: John Wiley & Sons.
- Carrillo, R., y Cajuste, L. (1992). Heavy metals in soils and alfalfa (*Medicago sativa* L.) irrigated with three sources of wastewater. *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 27(7), 1771-1783.
- Carter, M. R., y Gregorich, E. G. (2008). *Soil sampling and methods of analysis* (2nd ed.). United States of America CRC Press.

- Castro-González, N. P., Moreno-Rojas, R., Calderón-Sánchez, F., Moreno-Ortega, A., y Tamariz-Flores, J. V. (2018). Metales pesados en leche de vacas alimentadas con alfalfa producida en suelos irrigados con aguas residuales en Puebla y Tlaxcala, México. *Revista mexicana de ciencias pecuarias*, 9(3), 466-485.
- Cempel, M., y Nikel, G. (2006). Nickel: A Review of Its Sources and Environmental Toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(3).
- Cifuentes, F., Lindemann, W., y Barton, L. (1996). Chromium sorption and reduction in soil with implications to bioremediation. *Soil Science*, 161(4), 233-241.
- CONABIO. (1995). Catálogo de metadatos geográficos de la Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. Retrieved 30/04/19 <http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/>
- CONAGUA. (2017). Estadísticas del agua en México. Recuperado de: http://sina.conagua.gob.mx/publicaciones/EAM_2017.pdf
- Covarrubias, S. A., y Cabriales, J. J. P. (2017). Contaminación ambiental por metales pesados en México: Problemática y estrategias de fitorremediación. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 33, 7-21.
- Ducharme, N. G., Desrochers, A., Fubini, S. L., Pease, A. P., Mizer, L. A., Walker, W., . . . Radcliffe, R. M. (2017). Surgery of the Bovine Digestive System [Chapter 14].
- EPA. (1996). Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices *EPA collection of methods for environmental analysis*.
- EPA. (2011). Integrated Risk Information System (IRIS) Glossary
- EPA. (2014). Code of Federal Regulations. *Title*, 40, 110-190.
- FAO. (1992). Wastewater treatment and use in agriculture.
- FAO. (2010). The wealth of waste: the economics of wastewater use in agriculture. FAO Water Reports. Roma. 2010: Resumen.
- FAO. (2015). World reference base for soil resources 2014, update 2015: International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps (pp. 192): Fao Rome.
- Fernandez-Eguiarte, A., Zavala-Hidalgo, R., y Romero-Centeno. (2019). *Atlas Climático Digital de México*. Retrieved from: <http://uniatmos.atmosfera.unam.mx/>
- Foth, H. D. (1978). Fundamentals of soil science. *Soil Science*, 125(4), 272.
- Fritz, E. (2007). Measurement of cation exchange capacity (CEC) of plant cell walls by X-ray microanalysis (EDX) in the transmission electron microscope. *Microscopy and Microanalysis*, 13(4), 233-244.
- Gamble, A. (2019). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. *The Charleston Advisor*, 20(4), 46-50.
- García-Vargas, G., Rubio-Andrade, M., Rosales-Gonzalez, M., Goytia-Acevedo, R., García-Arenas, G., Candelas-Rangel, J., y Meza-Velazquez, R. (2007). Contaminación por metales en suelos de la ciudad de Torreón, Coahuila, Mexico. *Revista Chapingo Serie Zonas Áridas*, 6(2).
- Goff, J. P. (2018). Invited review: Mineral absorption mechanisms, mineral interactions that affect acid–base and antioxidant status, and diet considerations to improve mineral status. *Journal of dairy science*, 101(4), 2763-2813.

- Guerra-Coss. (2014). *Bioacumulación de metales pesados en halófitas dominantes de Maguey Blanco, Valle del Mezquital, Ixmiquilpan, Hidalgo*. . (Licenciatura), FES Zaragoza, UNAM.
- Guetouache, M., Guessas, B., y Medjekal, S. (2014). Composition and nutritional value of raw milk. *Journal Issues ISSN, 2350*, 1588.
- Halka, M., y Nordstrom, E. (2010). *Periodic table of elements: Nonmetals*. United States of America: Infobase publishing.
- Hao, X., Ball, B., Culley, J., Carter, M., y Parkin, G. (2008). Soil density and porosity. *Soil sampling and methods of analysis, 2*, 179-196.
- Harter, R. D. (1983). Effect of Soil pH on Adsorption of Lead, Copper, Zinc, and Nickel 1. *Soil Science Society of America Journal, 47(1)*, 47-51.
- Holguín, C., Rubio, H., Olave, M., Saucedo, R., Gutiérrez, M., y Bautista, R. (2006). Calidad del agua del río Conchos en la región de Ojinaga, Chihuahua: Parámetros fisicoquímicos, metales y metaloides. *Universidad y Ciencia, 22(1)*.
- Hugget, J. M. (2005). Clay minerals. *Encyclopedia of Geology. Reference module in Earth systems and Environmental sciences*.
- Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., y Medhi, O. K. (2006). *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*: Pearson Education India.
- IARC. (1976). *Cadmium, nickel, some epoxides, miscellaneous industrial chemicals and general considerations on volatile anaesthetics*: Lyon.
- IARC. (2012). Arsenic, metals, fibres, and dusts. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 100(PT C)*, 11.
- ILO/WHO. (2017). International Chemical Safety Cards database: European comission.
- INEGI. (1990). *Geología de la Republica Mexicana de 1985*.
- INEGI. (1995). Capa de Uso de Suelo y vegetación *Red nacional de metadatos*.
- INEGI. (2014). La industria minera ampliada. Censos económicos 2014. *Censos económicos (2014)*, 95.
- INEGI. (2018). Indicador Mensual de la Actividad Industrial por Entidad Federativa (IMAIEF). *Sistema de Cuentas Nacionales de México. Fuentes y metodologías., 2018*.
- INIFAP (Cartographer). (1995). Carta edafológica de la república mexicana 1:1000000
- IUPAC. (1970). *Red Book: Nomenclature of Inorganic Chemistry*. (Second ed.). Great Britain: IUPAC Publications.
- IUPAC. (2005). *Red Book: Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005* Cambridge, UK: RSCPublishing.
- IUSS. (2014). World Reference Base for Soil Resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps *World Soil Resources Reports, 106*.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., y Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary toxicology, 7(2)*, 60-72.
- Johnson, D. W., y Cole, D. W. (1980). Anion mobility in soils: relevance to nutrient transport from forest ecosystems. *Environment International, 3(1)*, 79-90.

- Jones, L., Hoeger, C., Atkins, P. W., y Schoenfield-Tacher, R. (2000). *Chemistry: Molecules, Matter, and Change Media Activities Book: Integrating Media in Learning* (Vol. 2): Macmillan.
- Kankyo-sho. (1994). *Environmental Quality Standards for Soil Pollution*. Ministry of the Environment from Government of Japan.
- Lane, T. W., y Morel, F. M. (2000). A biological function for cadmium in marine diatoms. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(9), 4627-4631.
- Lascelles, K., Morgan, L., Nicholls, D., y Beyersmann, D. (2005). Nickel Compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Lewis, R. A. (2016). *Hawley's condensed chemical dictionary*: John Wiley & Sons.
- Lide, D. R. (2007). *CRC handbook of chemistry and physics* (Vol. 88): CRC press.
- Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., y Naidu, R. (2012). Cadmium sorption and desorption in soils: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(5), 489-533.
- Lozet, J., y Mathieu, C. (1990). *Dictionary of soil science: Technique et Documentation-Lavoisier*.
- Mancilla-Villa, Ó. R., Ortega-Escobar, H. M., Ramírez-Ayala, C., Uscanga-Mortera, E., Ramos-Bello, R., y Reyes-Ortigoza, A. L. (2012). Metales pesados totales y arsénico en el agua para riego de Puebla y Veracruz, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 28(1), 39-48.
- Martínez-Villegas, N., Flores-Vélez, L. M., y Domínguez, O. (2004). Sorption of lead in soil as a function of pH: a study case in México. *Chemosphere*, 57(10), 1537-1542.
- Maxted, N., y Bennett, S. J. (2001). *Plant genetic resources of legumes in the Mediterranean* (Vol. 39): Springer Science & Business Media.
- McElrone, A. J., Choat, B., Gambetta, G. A., y Brodersen, C. R. (2013). Water uptake and transport in vascular plants. *Nature Education Knowledge*, 4(6).
- McKenzie, R. (1980). The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Soil Research*, 18(1), 61-73.
- Moran, J. (2005). How the rumen works. *Tropical dairy farming. Landlinks Press, Collingwood, VIC, Australia*, 41-49.
- Morgan, J. W., y Anders, E. (1980). Chemical composition of earth, Venus, and Mercury. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 77(12), 6973-6977.
- Naidu, R., Bolan, N., Kookana, R. S., y Tiller, K. (1994). Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European journal of soil science*, 45(4), 419-429.
- Nan, Z., Zhao, C., Li, J., Chen, F., y Sun, W. (2002). Relations between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 133(1-4), 205-213.
- Nickel, E. H., y Grice, J. D. (1998). The IMA Commission on New Minerals and Mineral Names: procedures and guidelines on mineral nomenclature, 1998. *Mineralogy and Petrology*, 64(1-4), 237-263.
- NIOSH. (2014). Chromium(III) compounds [as Cr(III)]. *Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations (IDLH)*.

- NOM-001-SEMARNAT-1996. Norma Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. , (1996).
- NOM-004-SEMARNAT-2002. Norma oficial mexicana, protección ambiental.- lodos y biosólidos.- especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final., (2002).
- NOM-021-RECNAT-2000. Norma Oficial Mexicana que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis., (2000).
- NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Norma Oficial Mexicana que establece criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio., (2004).
- NPI. (2017). *Nickel & compounds from all sources*. Department of environment and energy.
- Nye, P. (1981). Changes of pH across the rhizosphere induced by roots. *Plant and soil*, 61(1-2), 7-26.
- O'Neil, M. J. (2013). *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals*: RSC Publishing.
- Odgen, M. I., y Beer, P. D. (2006). Water & O-Donor Ligands. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*.
- OHCOV. (2005). Hexavalent Chromium. *Occupational Health Clinics for Ontario workers*.
- Peralta, J., Gardea-Torresdey, J., Tiemann, K., Gomez, E., Arteaga, S., Rascon, E., y Parsons, J. (2001). Uptake and effects of five heavy metals on seed germination and plant growth in alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Bulletin of Environmental Contamination and toxicology*, 66(6), 727-734.
- Phillips, C. L., y Nickerson, N. (2015). Soil Respiration. *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier.
- Pierangeli, M., Guilherme, L., Curi, N., Silva, M., Oliveira, L., y Lima, J. (2001). Lead adsorption-desorption in Brazilian Oxisols as a function of pH. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 25(2), 269-277.
- Prieto-García, F., Méndez-Marzo, M., Martínez-Pezina, F., y Prieto-Méndez, J. (2007). Presencia de metales pesados en cultivos del Valle del Mezquital, México. *Hojas*, 12(13.8), 26.20.
- Prieto García, F., Lucho Constantino, C., Poggi Varaldo, H., Barrado Esteban, E., y Acevedo Sandoval, O. (2005). Caracterización fisicoquímica y extracción secuencial de metales y elementos trazas en suelos de la región Actoplan-Ixmiquilpan del Distrito de Riego 03, Valle de Mezquital, Hidalgo México. Parte II. *Ingeniería Sanitaria y Ambiental*(83), 96-102.
- Puga, S., Sosa, M., Lebgue, T., Quintana, C., y Campos, A. (2006). Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera: Heavy metals pollution in soils damaged by mining industry. *Ecología Aplicada*, 5(1-2), 149-155.
- Puls, R. W., y Bohn, H. L. (1988). Sorption of Cadmium, Nickel, and Zinc by Kaolinite and Montmorillonite Suspensions 1. *Soil Science Society of America Journal*, 52(5), 1289-1292.
- Quiroga, M., y Márquez, J. (2000). *Producción y utilización de la alfalfa en la zona norte de México*: Secretaría de agricultura, ganadería, desarrollo rural, pesca y alimentación.

- R-Core-Team. (2013). R: A language and environment for statistical computing. . Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing Recuperado de: <http://www.R-project.org/>
- Richens, D. T. (1997). *The chemistry of aqua ions*: Wiley Chichester.
- Rios-Gómez, R. (1992). *Manual de prácticas de edafología*: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Rodríguez, M. d. C. Z. (2012). La historia de un tesoro que se convirtió en un desastre ambiental, la Zacatecana, ejido de Guadalupe, Zacatecas. *Revista de El Colegio de San Luis*, 2(4), 160-194.
- Sarabia-Meléndez, I., Cisneros-Almazán, R., Aceves-Alba, J., Durán-García, H., y Castro-Larragoitia, J. (2011). Calidad del agua de riego en suelos agrícolas y cultivos del Valle de San Luis Potosí, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 27(2), 103-113.
- Sattelmacher, B. (2001). The apoplast and its significance for plant mineral nutrition. *New Phytologist*, 149(2), 167-192.
- Sauerbeck, D. (1991). Plant element and soil properties governing uptake and availability of heavy metals derived from sewage sludge. *Water, Air, and Soil Pollution*, 57(1), 227-237.
- Scalenghe, R. (2006). *Soils: Basic concepts and future challenges*: Cambridge University Press.
- Schnitzer, M. (1965). Contribution of organic matter to the cation exchange capacity of soils. *Nature*, 207(4997), 667.
- SGM. (1997). Carta geológico-minera Pachuca F14-11. *Cartas Geológico-Mineras y Geoquímicas Escala 1:250,000*
- Shrivastava, P., y Kumar, R. (2015). Soil salinity: a serious environmental issue and plant growth promoting bacteria as one of the tools for its alleviation. *Saudi journal of biological sciences*, 22(2), 123-131.
- SIAP. (2018). Atlas agroalimentario 2012-2018. Recuperado de: https://nube.siap.gob.mx/gobmx_publicaciones_siap/pag/2018/Atlas-Agroalimentario-2018
- SIAP. (2019). Sistema de Información Agroalimentaria de Consulta: Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural
- Siebe, C. (1994). Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el distrito de riego 03, Tula, Hidalgo, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 10(1), 15-21.
- Sonune, A., y Ghate, R. (2004). Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, 167, 55-63.
- Stevenson, F. (1994). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*: John Wiley & Sons.
- Stigliani, W. M. (1991). Chemical time bombs: definition, concepts, and examples.
- Strucken, E. M., Laurenson, Y. C., y Brockmann, G. A. (2015). Go with the flow—biology and genetics of the lactation cycle. *Frontiers in genetics*, 6, 118.
- Summers, C. G., y Putnam, D. H. (2008). *Irrigated alfalfa management for Mediterranean and desert zones* (Vol. 3512): UCANR Publications.
- Tessier, A., Campbell, P. G., y Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.

- Tong, S., Schirnding, Y. E. v., y Prapamontol, T. (2000). Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions. *Bulletin of the World Health Organization*, 78(9), 1068-1077.
- Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462.
- Uehara, Y., Kobuke, Y., y Masuda, I. (1959). Copper-Activated Calcium Orthophosphate and Related Phosphors. *Journal of The Electrochemical Society*, 106(3), 200-205.
- Undersander, D., y Cosgrove, D. (2011). *Alfalfa management guide*: American Society of Agronomy Crop Science Society of America Soil Science.
- UNEP. (2006). Interim Review of Scientific Information on Cadmium and Lead.
- USDA. (1999). Soil Taxonomy, A Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys *Agriculture Handbook*, 436.
- USGS. (2009). *Mineral Commodity Summaries, 2009*: United States Geological Survey.
- Van Loon, J., Lichwa, J., Ruttan, D., y Kinrade, J. (1973). The determination of heavy metals in domestic sewage treatment plant wastes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2(4), 473-482.
- Von Sperling, M. (2017). *Wastewater characteristics, treatment and disposal*: IWA publishing.
- Wang, C., Hu, X., Chen, M.-L., y Wu, Y.-H. (2005). Total concentrations and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials*, 119(1-3), 245-249.
- Watson, B. S., Lei, Z., Dixon, R. A., y Sumner, L. W. (2004). Proteomics of Medicago sativa cell walls. *Phytochemistry*, 65(12), 1709-1720.
- Wuana, R. A., y Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Isrn Ecology*, 2011.
- Zeng, F., Ali, S., Zhang, H., Ouyang, Y., Qiu, B., Wu, F., y Zhang, G. (2011). The influence of pH and organic matter content in paddy soil on heavy metal availability and their uptake by rice plants. *Environmental pollution*, 159(1), 84-91.

ANEXOS

ANEXO 1: MATRIZ DE CORRELACIÓN

En el cuadro A se enlista la nomenclatura empleada para la realización de la matriz, con la finalidad de tener una mejor visualización de los datos. De igual forma, en la figura A se observa el resultado de la matriz obtenida en *Rstudio*, donde los cuadros con sombreado de color representan a los datos estadísticamente significativos, mientras que, en color gris, se indican los datos que no son estadísticamente significativos.

Cuadro A. Lista de abreviaturas empleadas dentro de *Rstudio* para la elaboración de la matriz.

| Abreviatura | Significado |
|-------------|----------------------------|
| A_Cd | Cadmio en agua residual |
| A_Cr | Cromo en agua residual |
| A_Pb | Plomo en agua residual |
| A_Ni | Niquel en agua residual |
| S_Cd | Cadmio en suelo |
| S_Cr | Cromo en suelo |
| S_Pb | Plomo en suelo |
| S_Ni | Níquel en suelo |
| H_Cd | Cadmio en hoja de alfalfa |
| H_Cr | Cromo en hoja de alfalfa |
| H_Pb | Plomo en hoja de alfalfa |
| H_Ni | Niquel en hoja de alfalfa |
| T_Cd | Cadmio en tallo de alfalfa |
| T_Cr | Cromo en tallo de alfalfa |
| T_Pb | Plomo en tallo de alfalfa |
| T_Ni | Niquel en tallo de alfalfa |
| L_Cd | Cadmio en leche |
| L_Cr | Cromo en leche |
| L_Pb | Plomo en leche |
| L_Ni | Niquel en leche |

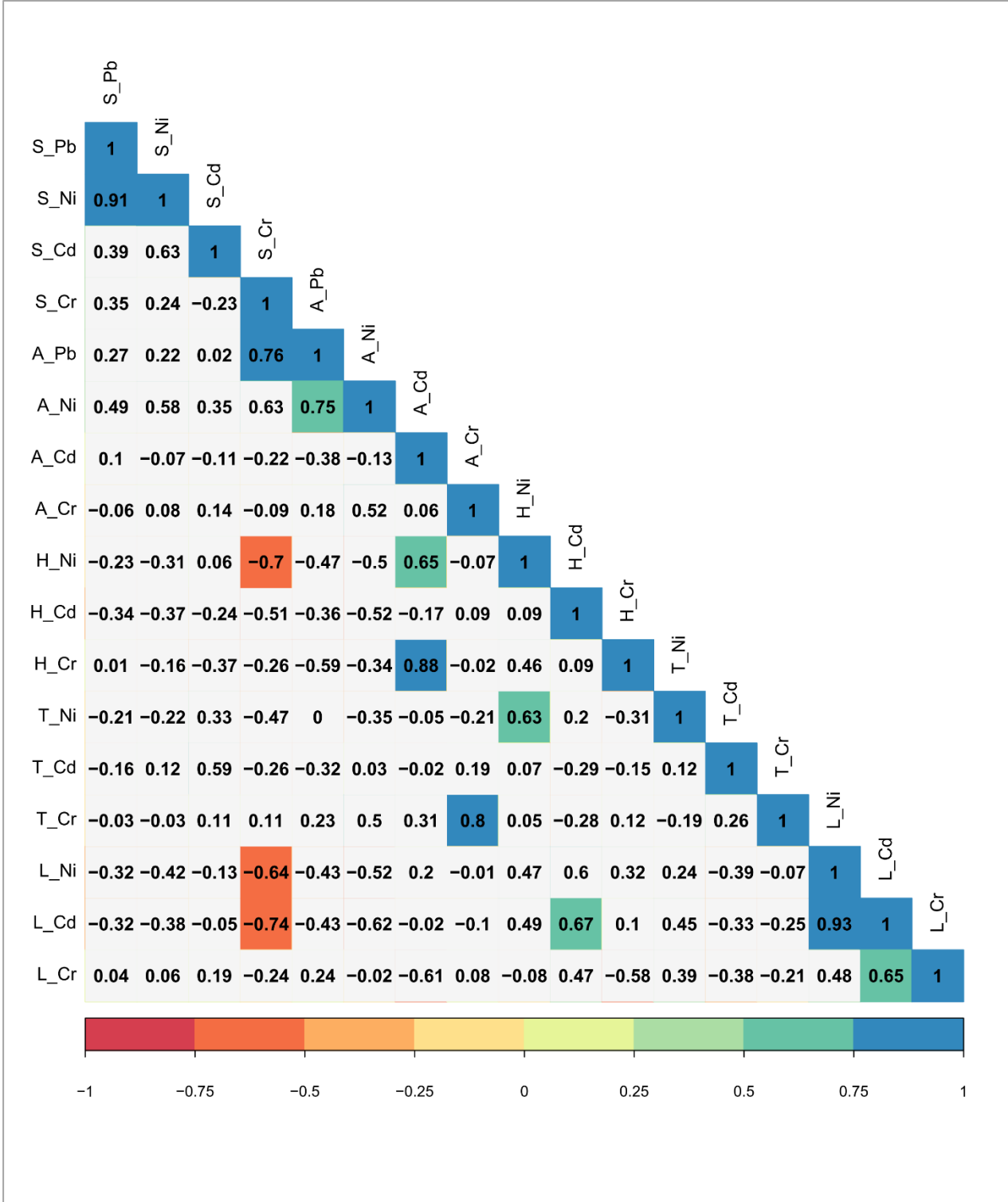


Figura A. Matriz de correlación entre las concentraciones de metales. En un gradiente de coloración indicado en la barra inferior, se especifican los colores empleados para los valores estadísticamente significativos. Los cuadros en gris representan a valores no significativos.