



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado de Ciencias del Mar y Limnología  
Química Acuática

Movilización de metales pesados en agua intersticial de suelos inundados con agua residual y de pozo en el Valle del Mezquital

## TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA:

Eloísa Estefanía Maya García

TUTOR(A) PRINCIPAL:

Dra. Claudia Alejandra Ponce de León Hill (Facultad de Ciencias, UNAM)

COMITÉ TUTOR:

Dra. Christina Désirée Siebe Grabach (Instituto de Geología, UNAM)

Dr. Rodolfo Omar Arellano Aguilar (Facultad de Ciencias, UNAM)

Dra. María Guadalupe Ponce Veléz (Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM)

Dra. María Aurora Armenta Hernández (Instituto de Geofísica, UNAM)

Ciudad Universitaria, CDMX., Agosto 2020.



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# Agradecimientos

- ❖ A mi casa de estudios y segundo hogar la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)**
- ❖ Al **Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología** de la UNAM.
- ❖ A la **Unidad de Análisis Ambiental - UAAMB** de la Facultad de Ciencias de la UNAM, al **Laboratorio de Cromatografía del Departamento de Ciencias Ambientales y del Suelo** perteneciente al **Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía - LANGEM** del Instituto de Geología de la UNAM, por el uso de sus instalaciones, equipos y materiales para llevar a cabo parte del desarrollo de la parte analítica de este trabajo.
- ❖ Al proyecto PAPIIT modalidad E: Interacciones entre contaminantes, resistencia a antibióticos y patógenos en sistemas agrícolas que utilizan aguas residuales de distinta calidad para riego.
- ❖ Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT** por la **beca nacional** otorgada durante mis estudios de maestría mediante el Programa Nacional de Posgrados de Calidad.
- ❖ A la **Dra. Claudia Alejandra Ponce de León Hill** por su dirección, tiempo, apoyo y enseñanzas en estos 2 años de trabajo.
- ❖ A los miembros del comité tutorial y jurado, la **Dra. Christina Désirée Siebe Grabach**, el **Dr. Rodolfo Omar Arellano Aguilar**, la **Dra. Ma. Guadalupe Ponce Vélez** y la **Dra. María Aurora Armienta Hernández**, por su paciencia, observaciones y valiosas aportaciones para la realización del presente estudio.
- ❖ Al **M. en C. Manuel Hernández Quiróz** por sus enseñanzas y paciencia en el trabajo analítico y experimental.
- ❖ A la **Dra. Lucy Natividad Mora Palomino**, por su apoyo en campo.
- ❖ A la **Dra. Olivia Zamora Martínez**, por la determinación de aniones y cationes principales mediante cromatografía de líquidos.

# Índice

Índice	3
Resumen	4
Introducción	5
Antecedentes	8
Justificación	11
Hipótesis	12
Preguntas de investigación	13
Objetivos (general y particulares)	13
Marco teórico	14
Sitio de estudio	30
Metodología	32
Resultados	39
Análisis Estadístico	58
Discusión	63
Conclusiones	73
Bibliografía	77
Anexo	85

# Resumen

El Valle del Mezquital es una zona agrícola en el estado de Hidalgo. Por más de 100 años la Ciudad de México ha enviado sus aguas residuales para la irrigación de cultivos, ya que estas aguas contienen altas concentraciones de materia orgánica, benéficas para la producción agrícola. Sin embargo, diversos estudios señalan que hay un proceso de acumulación de contaminantes, entre ellos de metales pesados a consecuencia del riego con agua residual. El objetivo del presente estudio fue determinar la concentración de metales pesados (Cd, Co, Pb, Ni, Cr, Cu, Fe, Mn, y Zn) en el agua de riego y agua intersticial del suelo de cultivos irrigados con aguas residuales y de cultivos irrigados con agua de pozo, para calcular por medio del modelo matemático "WHAM 7" la concentración del metal en forma iónica libre (mayormente biodisponible de acuerdo a la literatura) y verificar su correlación con la concentración de metales en las plantas de los cultivos muestreados. Los resultados indican una correlación positiva entre la concentración del metal iónico libre y el metal en tejido vegetal para los metales Cr, Cu y Pb. Así mismo, parece haber un comportamiento diferente en la absorción de los metales entre los dos sitios estudiados, concluyendo que existe una tendencia a que los datos de los cultivos irrigados con aguas residuales tengan un mayor grado de correlación que los cultivos irrigados con agua de pozo. Además, las muestras provenientes de sitios irrigados con agua residual retienen mayormente los metales en la raíz, mientras que aquellos irrigados con agua de pozo muestran una mayor translocación a la parte aérea. Finalmente, dada la naturaleza de los resultados obtenidos, resulta difícil concluir si la biodisponibilidad del metal considerada únicamente por su concentración en forma iónica libre es útil para predecir su absorción en los cultivos. Se sugieren estudios más robustos en los que se tomen en cuenta factores como la variación en la absorción de metales entre diferentes tipos de cultivos.

# Introducción

El crecimiento poblacional y su concentración en ciudades han incrementado la presión sobre el recurso agua a nivel mundial. La agricultura es el sector con la mayor demanda de agua (70%), es así que el reúso del agua residual ofrece una gran oportunidad para optimizar su uso, liberando el agua de mejor calidad para usos domésticos e industriales (UNWWAP, 2017). La reutilización de aguas residuales en la agricultura es una práctica común en todo el mundo ya que ayuda a fertilizar los cultivos, reciclar nutrientes, ahorrar agua limpia y evitar la contaminación de otros cuerpos de agua. No obstante, se derivan diversos efectos perjudiciales relacionados a los constituyentes de las aguas residuales como patógenos, bacterias resistentes a los antibióticos, sustancias químicas tóxicas potencialmente dañinas, además de la acumulación de sal o metales pesados en los cultivos, el suelo y en las aguas subterráneas (Gutiérrez *et al.*, 1995). A pesar de la problemática que esto representa al sector ambiental y salud pública, el tratamiento de aguas residuales continúa siendo escaso en muchos países (Sato *et al.*, 2013). De esta manera, los suelos agrícolas regados con aguas residuales por tiempos prolongados, se consideran bombas químicas de tiempo. Estos sistemas ambientales están saturados o muy cercanos a la saturación de contaminantes y en los que cualquier cambio en las condiciones del sistema puede resultar en la liberación de los contaminantes inmovilizados (Stigliani, 1991).

La Ciudad de México envía casi todas sus aguas residuales sin tratar a través de una serie de canales descubiertos al Valle del Mezquital, una zona agrícola altamente productiva en el estado de Hidalgo. Es de hecho el sistema de este tipo más grande del mundo y ha estado operando por más de 100 años. Se utiliza principalmente para regar forrajes, maíz, e incluso hortalizas (Siebe *et al.*, 1995). Al respecto, se ha documentado la acumulación de metales pesados considerados tóxicos en los suelos del Valle del Mezquital influenciados por el riego con aguas residuales, así como el incremento en las concentraciones en tejidos vegetales de alfalfa y maíz (Siebe, 1995, Huerta *et al.*, 2002, Mireles *et al.*, 2004). Estos metales se encuentran mayoritariamente

adsorbidos a la materia orgánica (M.O.) del suelo, sin embargo, una disminución de la misma como resultado del menor aporte de material orgánico por el riego con agua tratada podría liberar los metales adsorbidos en el suelo hacia el agua intersticial (Siebe y Fischer, 1996). La preocupación sobre los altos niveles de metales pesados como plomo, níquel, cadmio y cromo, presentes en aguas residuales para riego agrícola, radica principalmente en que pueden ser acumulados en estos sistemas. Además, representan un riesgo debido a su carácter no biodegradable y por tanto bioacumulable (Prieto *et al.*, 2009). Por otro lado, las aguas residuales contienen grandes contenidos de materia orgánica lo cual propicia un rápido consumo de oxígeno por la actividad microbiana, esto favorece la inter-conversión de muchos contaminantes metálicos en sus formas reducidas u organometálicas altamente tóxicas (Guédron *et al.*, 2014). Actualmente ya se encuentra en funcionamiento una planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR Atotonilco), la cual tiene capacidad para tratar el 60% de las aguas residuales provenientes de la Ciudad de México antes de que llegue al Valle del Mezquital, aunque algunas comunidades continuarán recibiendo aguas residuales sin tratar (Contreras *et al.*, 2017). Este cambio en la calidad del agua podría repercutir en la movilización de contaminantes acumulados en los suelos del Valle del Mezquital y alterar su biodisponibilidad. Para minimizar los efectos potencialmente negativos derivados de la absorción de metales pesados hacia los cultivos, resulta esencial comprender los factores que determinan su movilidad y biodisponibilidad (Gutiérrez *et al.*, 1995). Asimismo, derivado de la falta de normas que establezcan su acumulación tolerable, nace la necesidad de hacer estudios sobre las concentraciones de metales pesados en los suelos.

Algunos de los metales evaluados en este estudio (Cd, Cr, Co, Cu, Ni, y Pb) están relacionados a diversas afectaciones a la salud humana, lo cual destaca la importancia de su investigación en su acumulación en cultivos que componen parte de la dieta. Esta información será útil en primera instancia para evaluar la pertinencia del uso de agua residual en diferentes cultivos, pero igualmente el estudio detallado del caso "Valle del Mezquital" servirá para la toma de decisiones a nivel nacional y mundial sobre la conveniencia o modo del uso de agua de residual como una opción a la escasez de agua.

Por otro lado, los metales pesados son contaminantes omnipresentes y existe gran cantidad de estudios sobre su presencia y dinámica en cualquier matriz ambiental. No obstante, el equilibrio químico de un metal en una solución nos es útil para determinar la concentración de la especie de metal y su consiguiente toxicidad, la cual puede mitigarse o disminuirse cuando el metal existe en una forma no biodisponible, es decir, a través de su complejación con la materia orgánica disuelta (MOD), especies inorgánicas o por su asociación con partículas suspendidas. A juzgar por la perspectiva química, la evaluación del riesgo ambiental de metales pesados se basa generalmente en el análisis de su concentración total. Sin embargo, es un indicador deficiente de su biodisponibilidad, ya que estas propiedades dependen de la asociación química de los metales pesados con los diferentes componentes de la matriz sólida (Gleyzes *et al.*, 2002). Por un lado, los estudios agroquímicos a menudo eligen EDTA,  $\text{NH}_4\text{COOH}$ ,  $\text{CaCl}_2$  y otros extractos para acceder a la biodisponibilidad de Pb y Zn en el suelo (Mühlbachová *et al.*, 2012, Han *et al.*, 2013), mientras que ecotoxicólogos y microbiólogos prefieren especies solubles en agua intersticial como un mejor indicador de la biodisponibilidad de metales a los organismos (Cáliz *et al.*, 2013).

En lo que respecta al agua intersticial (también llamada agua de poro o solución del suelo), desempeña un papel importante en muchos aspectos de la química ambiental, en particular los interesados con la movilidad de solutos en suelos y sedimentos. La química del agua intersticial proporciona un vínculo importante entre los estudios de campo con los de laboratorio y se puede usar como un medio sensible para calibrar y validar modelos teóricos de transporte de solutos. También puede proporcionar información sobre la cinética del sólido/solución de interacciones *in situ* (Murali *et al.*, 1980). No obstante, las especies químicas de metales en el agua intersticial se encuentran en concentraciones muy bajas, particularmente el ion metálico libre o pequeños complejos metálicos. Estas bajas concentraciones, junto con sus similitudes químicas, plantean un desafío en su análisis en el laboratorio. En consecuencia, se han estudiado dos enfoques principales en la determinación de la toxicidad del metal: el uso de modelos matemáticos de equilibrio químico y el uso de organismos como biomarcadores. En este sentido, el uso de modelos matemáticos ha sido de suma importancia para recrear o representar la forma en que las especies químicas de los metales se encuentran en el agua (Shahid *et al.*, 2012). El modelo matemático considerado en este estudio “Windermere Humic-Aqueous Model” (WHAM)



determina la concentración del ion metálico o metal libre (biodisponible) y las otras especies metálicas del mismo. El modelo WHAM combina la descripción más avanzada de las reacciones de adsorción y complejación utilizadas para el modelado de equilibrio químico de metales, ya que las especies en solución están en equilibrio con los sitios de enlace de los ácidos húmicos y fúlvicos y de igual forma se encuentran en equilibrio con especies iónicas en la capa difusa. De hecho, el programa WHAM se ha utilizado para modelar adecuadamente la unión y la toxicidad de los cationes metálicos (Tipping *et al.*, 2008, Qiu *et al.*, 2015, Qiu *et al.*, 2016). Por otro lado, una investigación reciente mostró que WHAM pudo modelar satisfactoriamente Cd, Ni y concentraciones de Zn en raíces de guisante (*Pisum sativum L.*), pero sobreestimó la concentración de Cu en las raíces (Le *et al.*, 2015). Asimismo, otros estudios han demostrado la utilidad de WHAM en la predicción de la absorción de metales por plantas (Guigues *et al.*, 2016, Tipping *et al.*, 2008, Antunes *et al.*, 2012). De ahí que sea un modelo matemático de equilibrio químico de estudio ideal para entender la dinámica de compuestos inorgánicos u organometálicos en el Valle del Mezquital y su eventual absorción por las plantas de cultivo.

## Antecedentes

El Valle del Mezquital tiene un amplio acervo de estudios relacionados a la contaminación resultado del riego con aguas residuales; Cajuste *et al.* (1991) y Carrillo *et al.* (1992), reportan presencia de metales pesados en los suelos y cultivos influenciados por el riego con aguas residuales, así mismo, indican presencia de Cr, Co, Ni y Pb en tejido vegetal de alfalfa por encima de los niveles de tolerancia sugeridos. Más tarde, Siebe y Cifuentes (1995) observaron una acumulación de metales pesados en los suelos (de tres a seis veces superior respecto a la que ocurre en suelos no irrigados con agua residual). Además, indican un incremento en la concentración de la fracción móvil de metales pesados y un aumento en los valores de Cd y Pb en cultivos de alfalfa. Posteriormente, Vázquez-Alarcón *et al.* (2001) advierten una tendencia general a aumentar la disponibilidad de los metales en los cultivos por efecto del tiempo de uso

del agua residual. De hecho, Friedel *et al.* (2000) y Ramírez-Fuentes *et al.* (2002), pronostican que en 30 años más podrán existir problemas de contaminación de metales en plantas. Así mismo, Huerta *et al.* (2002) reportan concentraciones totales de metales pesados en suelo que exceden las concentraciones totales críticas según regulaciones ambientales.

Por otro lado, Cajuste *et al.* (1991) hallaron concentraciones de metales en suelos aproximadamente paralelas al contenido de materia orgánica, argumentan una posible adsorción o asociación de los metales a la materia orgánica proveniente del agua de riego. En efecto, varios autores confirman que existe una importante capacidad de sorción de metales en el horizonte superficial del suelo (primeros 60 cm). Explican que las condiciones predominantemente óxicas, los altos niveles de M.O. y arcilla del suelo, así como el pH neutro a alcalino propios del sitio favorecen la adsorción y (o) coprecipitación de metales sensibles a redox (Fe, Al, Mn y Cr), disminuyen su presencia en la solución del suelo y, en consecuencia, disponibilidad hacia la planta (Friedel *et al.*, 2000; Gutiérrez *et al.*, 1995; Guédron *et al.*, 2014). Sin embargo, Herre *et al.* (2004) investigaron el comportamiento de metales en suelos con diferente calidad de agua de riego, reportan que sobre todo los complejos órgano-metálicos de Cu y de Cd se movilizaron por efecto del riego con agua de la llave. Correlaciones entre Cd y Cl<sup>-</sup> en los lixiviados sugieren que el uso de cloro como desinfectante puede contribuir a la movilización de Cd. Esto indica que un cambio en la calidad de agua de riego puede movilizar los contaminantes retenidos en la fracción orgánica del suelo. Así mismo, Lesser-Carrillo *et al.* (2011) reportan una influencia sobre el agua subterránea del Valle del Mezquital a causa de la infiltración de las aguas residuales. Encontraron parámetros como sodio y sólidos disueltos totales por arriba del límite máximo permisible en pozos que abastecen de agua para consumo humano. Así mismo, se detectó presencia de As y Pb que superan el límite de la NOM-127-SSA1-1994.

Por otro lado, debido a la ausencia de valores de referencia de acumulación de metales en los suelos agrícolas de la región, Vázquez-Alarcón *et al.* (2005) realizaron una aproximación de dichos valores para cadmio, níquel y plomo mediante un modelo que relaciona datos transferencia de metales en el suelo hacia los cultivos, así como dosis de ingesta diaria en una dieta típica de la

zona. Sugieren como intervalos de acumulación permisibles 7.5-14.6 kg/ha de Cd, 3.7-21.3 kg/ha de Pb y 307-1324 kg/ha para Ni, los cuales entran dentro de los intervalos permisibles para países de la comunidad europea (Smith, 1996).

Con respecto a la naturaleza de la M.O. proveniente de desechos urbanos se ha documentado que es rica en compuestos de bajo peso molecular la cual es fácilmente metabolizada por los microorganismos del suelo (González Méndez *et al.*, 2015). Sin embargo, Sánchez-González *et al.* (2017), señalan que el agua residual provee de suficientes moléculas orgánicas lábiles disponibles para ser oxidadas primero, así mismo, las plantas de los cultivos producen M.O. rica en compuestos aromáticos como la lignina, los cuales son más resistentes a la degradación microbiana, es decir las reservas de M.O. van incrementando con el riego.

Finalmente, en la preocupación por determinar si hay riesgo de ingestión de metales mediante la cadena alimentaria, Solís *et al.* (2009) hicieron una determinación de metales en la leche de vaca. Se analizaron muestras del Valle de Mezquital y leche comercial, encontrando diferencias significativas en el contenido de Cu, Pb y Zn. Sin embargo, concluyen una baja relación de transferencia del suelo y las plantas a la leche, tal parece que los metales pesados no representan riesgo para la salud de los humanos en la concentración que reportaron en el 2009.

Si bien, la bibliografía refiere un constante incremento en la concentración de metales en los suelos, además de la transferencia de estos hacia los cultivos del sitio, no parece haber evidencia clara sobre las afectaciones a la salud de la población local derivada de la ingesta de alimentos con mayor contenido de metales pesados. No obstante, resulta difícil garantizar una seguridad alimentaria pues el riesgo derivado de la descarga de contaminantes en los suelos agrícolas permanece latente, y más aún cuando la calidad del agua de riego en algunas parcelas está cambiando de agua residual a agua tratada. Es por esto que el conocer los factores que promueven la movilidad de los metales en el sistema resulta imperante pues éste cambio puede o no ser benéfico tanto para los cultivos como para los consumidores.

# Justificación

El Valle del Mezquital ha sido regado por más de 100 años con agua residual proveniente de la Ciudad de México y son indudables los beneficios que esta práctica ha aportado. No obstante, no se puede dejar de mencionar los problemas de contaminación a todos los niveles que esta práctica trae. Sin embargo, también este escenario ofrece una oportunidad para la investigación del movimiento e incorporación de metales, en los cultivos; sobre todo aquellos regados por inundación donde la presencia de metales se acentúa con el tiempo debido a su acumulación en el suelo. Aunque las concentraciones totales de metales en muestras superficiales en suelos de este sitio están bien documentadas, existe poca información disponible sobre la distribución y especiación de metales y metaloides entre las fases disueltas y en partículas en los recursos hídricos (Guédron *et al.*, 2014).

Las aguas intersticiales desempeñan un papel importante en la química ambiental, sin embargo, son sistemas altamente complejos y variables en tiempo y espacio que dependen de diversos factores y variables. Además, las características especiales de los suelos momentáneamente inundados son pobremente entendidas. Por otro lado, como ya se ha mencionado, las especies químicas de metales en el agua intersticial se encuentran en concentraciones muy bajas. En este sentido el uso de modelos matemáticos ha sido de suma importancia para entender dichas interacciones. La utilización del modelo WHAM supone una ventaja en la evaluación del riesgo ambiental ya que tiene la bondad de estimar la toxicidad de los metales en el ambiente en función de su biodisponibilidad. El estudio de estos sistemas con modelos matemáticos como WHAM pueden ser de utilidad al trasladar las experiencias entorno al comportamiento de sistemas naturales de agua dulce como lo son los humedales temporales (pantanos o ciénegas) en donde las condiciones de saturación del suelo/sedimento, materia orgánica y oxígeno disuelto sean similares a las de los cultivos regados por inundación.

El presente trabajo se centrará en la concentración y especiación de los metales que se encuentren disueltos en el agua intersticial. Dado que las plantas absorben los nutrientes y oligoelementos a partir de la fase líquida con la que se encuentra en contacto la rizósfera, el

enfoque hacia la química de las aguas intersticiales supone una mejor aproximación para comprender la absorción de los contaminantes inmediatamente disponibles para los cultivos.

Por otro lado, existe normatividad limitada sobre la concentración máxima permisible de metales pesados y otros contaminantes en el tejido vegetal de los cultivos. Es necesario el estudio de estos sistemas para reducir riesgos ambientales (metales pesados, exceso de nutrientes, contaminantes emergentes) y a la salud humana, manteniendo y mejorando la productividad agrícola.

## Hipótesis

Debido a fenómenos de adsorción y complejación con la materia orgánica, la mayor porción del metal en agua intersticial se encontrará en forma no biodisponible para la planta, únicamente los iones metálicos libres serán las especies más disponibles para la absorción en la raíz de las plantas. En este sentido:

- Mayores aportes de materia orgánica y aniones provenientes del agua de riego llevarán a menores concentraciones de metal en su forma iónica libre.
- La absorción del metal hacia la planta será proporcional a la concentración del metal iónico en agua intersticial (i.e., el sitio con mayor concentración de metal iónico tendrá una mayor incorporación de metales a la planta).
- La absorción de metales no esenciales será por equilibrio entre la raíz y el agua intersticial, por lo tanto, se esperan encontrar mayores concentraciones de éstos en la raíz que en el resto de la planta.

# Preguntas de Investigación

Así, las preguntas a responder serán:

- ¿Cuál es la concentración total de los metales Cd, Co, Pb, Ni, Cr, Cu, Fe, Mn, y Zn en el agua de riego y en el agua intersticial en los cultivos seleccionados?
- ¿La calidad del agua de riego está relacionada a la concentración de especies metálicas libres (biodisponibles) en el agua intersticial?
- ¿Hay diferencia entre la biodisponibilidad de metales entre las parcelas irrigadas con aguas residuales y las de pozo?
- ¿El modelo matemático de equilibrio químico WHAM es adecuado para predecir la acumulación de los metales en las plantas?

## Objetivo General

Determinar por medio del modelo matemático WHAM, la especiación de Cd, Co, Pb, Ni, Cr, Cu, Fe, Mn, y Zn (y por tanto su presunta biodisponibilidad hacia los cultivos), en el agua de riego y en el agua intersticial en suelos agrícolas regados con agua residual y con agua de pozo, y verificar su correlación con la concentración de metales en las plantas de los cultivos muestreados.

## Objetivos Específicos

- Determinar la concentración de metales totales en agua de riego, agua intersticial, pastas de saturación, así como en raíz y parte aérea de las plantas en cultivos regados con agua residual y otros regados con agua de pozo.

- Determinar con el modelo WHAM las especies químicas de los metales utilizando los valores experimentales en el agua intersticial del carbono orgánico disuelto (COD), ácidos húmicos y fúlvicos (AH y AF), aniones, cationes, pH y conductividad eléctrica (C.E.).
- Determinar la posible estructura química del COD en el agua intersticial por medio de la Absorbancia Ultravioleta Específica a 254nm (SUVA<sub>254</sub>), parámetro útil para elucidar la naturaleza de la materia orgánica.
- Correlacionar las especies químicas del metal determinadas con WHAM y la concentración del metal en la raíz y parte aérea de las plantas en los diferentes escenarios de calidad del agua para irrigación.

## Marco teórico

### Factores que dominan la movilización de especies metálicas

El equilibrio dinámico entre los componentes del suelo se rige por diversas interacciones entre las fases sólida y gaseosa del suelo, la biota y la solución del suelo (Fig. 1). Pueden tener lugar fenómenos de absorción o liberación por las plantas, intercambio iónico, es decir, adsorción y desorción de las superficies activas de los coloides del suelo (arcillas minerales, compuestos húmicos, óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio), precipitación de sales en condiciones de sobresaturación, fijación y liberación por microbiota.

La solubilidad de los metales en el suelo tiene una gran importancia en su biodisponibilidad y su migración. Por otro lado, el principal factor que rige la disponibilidad de metales hacia las plantas probablemente es la solubilidad y la actividad del ion no complejoado, es decir el ion libre (Jenne y Luoma, 1997), ya que para que ocurra la absorción en las raíces, debe de estar la especie en forma soluble adyacente a la membrana radicular (Tiffin, 1977). Los factores que

influyen en la solubilidad y la forma en la que las especies metálicas están disponibles en el suelo varían ampliamente e incluyen la concentración y la forma química del elemento, las propiedades del suelo (concentración de metales endógenos, mineralogía, tamaño de partícula), y procesos del suelo (e.g., intemperismo y actividad microbiana), ya que éstos influyen la cinética de las reacciones de sorción, la concentración del metal en la solución y la forma de especie química soluble e insoluble (Caltalado y Wildung, 1978).

Las posibles fuentes de metales en el suelo pueden clasificarse según su solubilidad inicial prevista en el suelo (ec. 1-6), donde los metales que están representados por “M” y “L” representan ligandos orgánicos e inorgánicos capaces de reaccionar con metales y formar productos solubles o insolubles (Wildung y Garland, 1976).

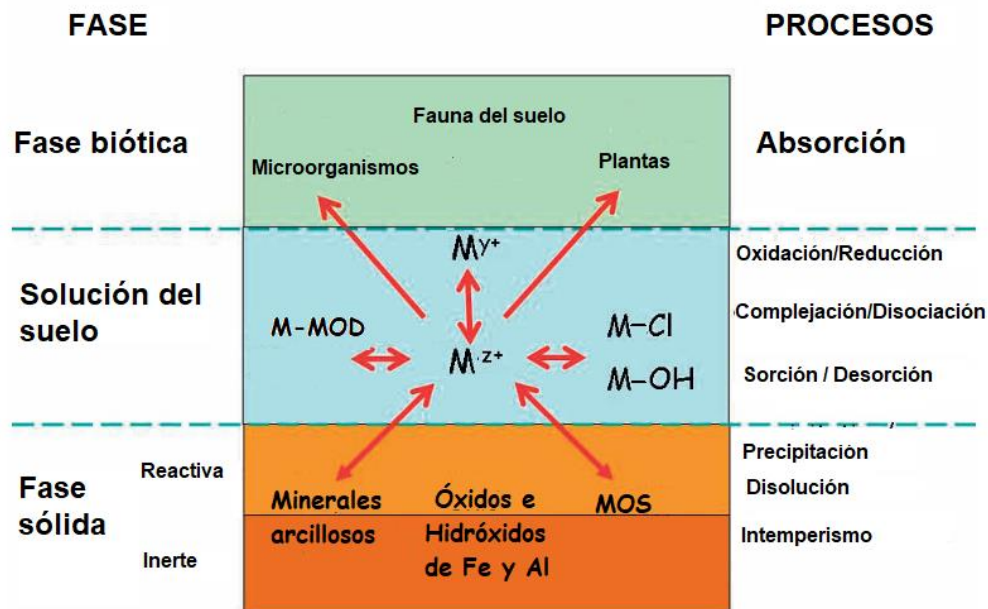
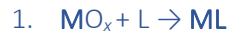


Fig. 1 Representación esquemática de interacciones de metales presentes en la fase líquida con demás componentes del suelo.  $M^{z+}$  simboliza el ion metálico libre en solución, la transición de  $M^{z+}$  a  $M^{y+}$  representa un cambio en el estado redox de un elemento (por ejemplo, la oxidación de Cr (III) en Cr (VI),  $MeCl$  simboliza complejos metálicos inorgánicos,  $MOD$  es la materia orgánica disuelta,  $MOS$  es materia orgánica en fase sólida,  $M-MOD$  representa metales unidos a materia orgánica disuelta (Modificado de Temminghoff *et al.*, 2000).

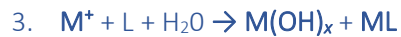


## Fuentes insolubles:

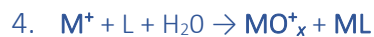


## Fuentes solubles:

Hidrolizables



No hidrolizables



Complejos orgánicos



Los metales hidrolizables (como Ni, Cd) o aquellos formando precipitados insolubles con S o P pueden ser “insolubilizados” a pH cercano a neutro de la mayoría de los suelos debido a su hidrólisis en disolución y posterior precipitación, o reacción con las superficies de partículas (Jenne, 1968). Algunos elementos como el Fe también pueden formar precipitados con S o P (Routson y Wildung, 1969). Por el contrario, los metales no sujetos a hidrólisis (p. ej., Ti) pueden ser inicialmente más solubles. Los metales con bajos potenciales iónicos tienden a formar principalmente iones solubles simples mientras que los metales con potenciales iónicos intermedios y altos tienden a formar complejos solubles. Los complejos inorgánicos formadores de iones comunes en la solución del suelo incluyen  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $HS^-$ ,  $OH^-$ , y  $Cl^-$ . Desde hace más de 40 años se sabía que los microorganismos del suelo pueden desempeñar un papel importante en este proceso a través de la producción de ligandos solubles con alta afinidad por los metales (Wildung y Garaland, 1977).

La inmovilización de aquellos elementos no sujetos a hidrólisis y precipitación puede ocurrir a través de reacciones de intercambio iónico con superficies particuladas. La solubilidad en el suelo puede ser particularmente pronunciada si las especies estables en solución acuosa se encuentran en forma de anión pues no están limitados por el suelo predominante negativamente cargado. Una cierta selectividad del ion ocurre con la quelación específica con

la materia orgánica o la interacción con las superficies inorgánicas y es generalmente una función de la valencia del ion y del radio hidratado (Caltalado y Wildung, 1978).

No obstante, además de la especiación química, la movilidad de los metales en el suelo también depende de una serie de parámetros que Galán y Romero (2008) describen brevemente:

- **pH:** La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido porque son menos fuertemente adsorbidos. Excepto As, Mo, Se y Cr que son más móviles a pH alcalino.
- **Textura:** Los suelos arcillosos retienen más metales por adsorción o en el complejo de intercambio de los minerales de la arcilla. Por el contrario, los suelos arenosos carecen de esta capacidad de fijación.
- **Mineralogía de las arcillas:** Cada mineral de la arcilla tiene determinados valores de superficie específica y de descompensación eléctrica. Cuanto mayor es la superficie activa de un filosilicato, mayores son sus posibilidades de adsorber materiales. Este poder de adsorción será máximo en el punto de carga cero superficial, cuando su competencia con los  $H^+$  es mínima, lo que se consigue a diferentes pH según el mineral (Sposito, 2008). Sin embargo, la importancia de los minerales de arcilla como adsorbentes es secundaria cuando en un suelo existe abundante materia orgánica y/o oxihidróxidos de hierro, que son componentes más competitivos (Galán, 2000).
- **Materia orgánica:** La materia orgánica reacciona con los metales formando complejos de cambio o quelatos. La adsorción puede ser tan fuerte que queden estabilizados, como el caso del Cu, o bien pueden formar quelatos estables, como puede pasar con el Pb y Zn. En muchos casos se forman complejos organometálicos lo que facilita la solubilidad del metal.
- **Capacidad de intercambio catiónico:** Depende del tipo de arcilla, valencia y el radio iónico del metal. A mayor tamaño y menor valencia, menor capacidad de retención. Respecto a los minerales de la arcilla, la retención es mínima para los minerales del grupo del caolín, baja para las illitas, alta para las esmecticas y máxima para las vermiculitas.

- **Condiciones redox:** El potencial redox es responsable de que el metal se encuentre en estado oxidado o reducido. En este sentido, los diagramas Eh- pH se utilizan para mostrar la estabilidad de los compuestos metálicos y proporcionan un método fácil para predecir el comportamiento de los metales pesados frente a un cambio de las condiciones ambientales (Fig. 2).
- **Carbonatos.** La presencia de carbonatos garantiza el mantenimiento de altos niveles de pH, en estas condiciones los metales pesados tienden a precipitar. El Cd y otros metales tienden a quedar adsorbidos por los carbonatos.

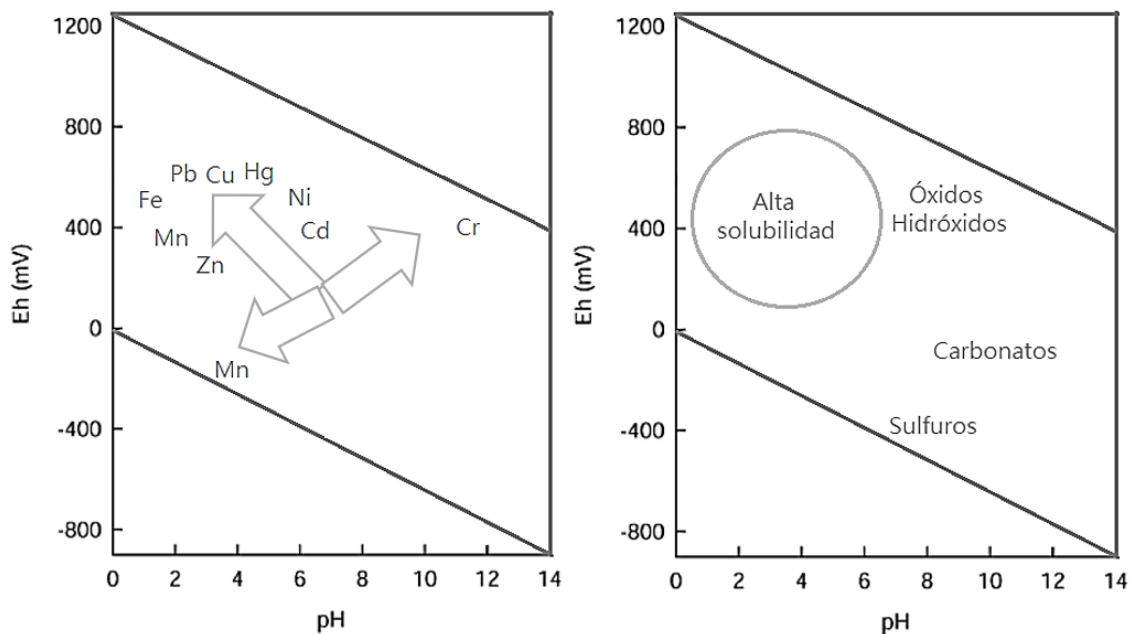


Fig. 2 Solubilidad de metales pesados en función del pH y del Eh (en ausencia de materia orgánica disuelta o sólida). Izquierda; tendencia de incremento de la solubilidad. Derecha; principales minerales controlan la solubilidad de los metales pesados (Modificado de Föstner, 1987).

- **Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn.** Se encuentran finamente diseminados en la masa de suelo por lo que son muy activos. Por su baja cristalinidad y pequeño tamaño de partícula, tienen una alta capacidad de adsorción para metales divalentes, especialmente Cu y Pb, y en menor extensión Zn, Co, Cr, Mo, Ni y también As.
- **Salinidad.** El aumento de la salinidad puede incrementar la movilización de metales y su retención por dos mecanismos. Primeramente, los cationes de  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  pueden reemplazar

a metales pesados en lugares de intercambio catiónico. En una segunda fase, los aniones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden formar compuestos más estables con metales tales como Pb, Zn, Cu, Cd y Hg. Por otra parte, las sales normalmente favorecen un pH alcalino.

## Metales a estudiar

A continuación, se describen las características de interés para cada metal estudiado en este trabajo:

### Cadmio (Cd)

Número atómico: 48  
Masa Atómica: 112.41  
Radio atómico: 171pm  
Valencia: +2

**Fuentes Antropogénicas:** Pigmentos, baterías, estabilizadores del cloruro de polivinilo (PVC), recubrimiento de otros metales, aleaciones, acumulado, reactores nucleares, celdas fotoeléctricas, joyería, y fertilizantes químicos fosfatados (Kabata-Pendias, 2011).

**Geoquímica:** En el ambiente puede presentarse como:  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ,  $\text{CdHS}^+$ ,  $\text{CdCl}_3^-$ ,  $\text{Cd(OH)}_3^-$ ,  $\text{Cd(OH)}_4^{2-}$  y  $\text{Cd(HS)}_4^{2-}$  (Kabata-Pendias y Sadurski, 2004). El tiempo de permanencia del cadmio en suelos es de hasta 300 años y el 90% permanece sin transformarse (La Dou J., 1999). El Cd puede ser inmovilizado en presencia de carbonatos, hidróxidos de Al y Fe y M.O. (Isenbeck *et al.*, 1987).

**Absorción en plantas:** Aunque se considera que el Cd es un elemento no esencial para los procesos metabólicos, existe evidencia que indica que puede ser absorbido tanto pasiva como metabólicamente. Sin embargo, no se ha reportado que las plantas cuenten con mecanismos para excretar el Cd, además se ha observado mayor acumulación de Cd en raíces que en la parte aérea (Badillo, 1988).

# Cromo (Cr)

Número atómico: 24  
Masa Atómica: 51.9  
Radio atómico: 185 pm  
Valencia: +2, +3, +4, +5, +6

**Fuentes Antropogénicas:** Se utiliza comúnmente en aleaciones para el acero inoxidable, cromado, pigmentos, acabado de metales, curtido de cuero, conservantes de madera, industrias procesadoras de cemento y material fotográfico (Kabata-Pendias, 2011).

**Geoquímica:** Las especies de iones móviles en los ambientes del suelo son:  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{HCrO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  y  $\text{Cr}(\text{CO}_3)_3^{3-}$  (Kabata-Pendias y Sadurski, 2004). Tiene una alta capacidad para formar complejos orgánicos. La M.O. favorece reducción de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , el cual unido a AH y AF se moviliza fácilmente; unido a AH es móvil a valores de pH más altos que los fijados por AF (Laborga *et al.*, 2007). En México el Cr abunda en suelos contaminados principalmente en dos fracciones; 1) óxidos de Fe-Mn hidratados reducibles y 2) sulfuros y fases orgánicas oxidables (Armienta *et al.*, 1996).

**Absorción en plantas:** No hay evidencia de un papel esencial de Cr en el metabolismo de las plantas. El cromo está ligeramente disponible para las plantas y no se transloca fácilmente dentro de ellas, por lo que se concentra principalmente en las raíces, aparentemente debido a la propensión de  $\text{Cr}^{3+}$  a unirse a las paredes celulares. Las especies más biodisponibles para las plantas son aniones complejados como el  $\text{CrO}_4^{2-}$ , así como su forma iónica libre ( $\text{Cr}^{3+}$ ) (Zayed *et al.*, 1998).

# Plomo (Pb)

Número atómico: 82  
Masa Atómica: 207.20  
Radio atómico: 181pm  
Valencia: +2, +4

**Fuentes Antropogénicas:** El Pb es ampliamente utilizado para la manufactura de baterías de plomo-ácido. Además, se utiliza en soldaduras, aleaciones y cables (Kabata-Pendias, 2011).

**Geoquímica:** El plomo es el menos móvil entre los otros metales traza en los suelos. Las formas comunes en solución del suelo son:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{PbOH}^+$ ,  $\text{PbCl}_3^-$ ,  $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  (Kabata-

Pendias y Sadurski, 2004). Tiene una alta capacidad de formar carbonatos o ser fijado por minerales arcillosos, hidróxidos y M.O. del suelo. El aumento de la acidez, la formación de complejos con materia orgánica puede aumentar su solubilidad en el suelo. Específicamente, se ha reportado que en suelos regados con aguas residuales el Pb tiene una alta afinidad por la fracción de ácidos fúlvicos (Gharbi *et al.*, 2010).

**Absorción en plantas:** El Pb no es fácilmente soluble ni biodisponible, sin embargo, cuando se encuentra en formas solubles las raíces son capaces de absorberlo de forma pasiva. Se ha observado que su traslocación es muy limitada, aun así, puede encontrarse en la parte aérea gracias a su fijación a través del follaje. Meyers *et al.* (2008) observaron que la absorción de Pb por los tejidos de la raíz es principalmente intracelular y el metal puede agregarse en las vacuolas

## Cobalto (Co)

Número atómico: 27  
Masa Atómica: 58.93  
Radio atómico: 167pm  
Valencia: +2, +3, +4

**Fuentes Antropogénicas:** Catalizadores químicos, endurecedor de plástico, medicamentos, tratamientos médicos con  $^{60}\text{Co}$  (Kabata-Pendias, 2011).

**Geoquímica:** Las especies iónicas comunes en solución del suelo son  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{CoOH}^+$  y  $\text{Co}(\text{OH})^3$ . También pueden aparecer compuestos complejos, como  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , (Kabata-Pendias y Sadurski, 2004). Se sabe que los quelatos orgánicos de Co son fácilmente móviles.

**Absorción en plantas:** El Co es considerado como elemento esencial para las plantas pues está involucrado en la respiración mitocondrial. Por lo tanto, su absorción es de tipo activa. Durante la absorción, el Co se comporta como otros metales considerados como esenciales (Fe, Mn) y se transporta en formas unidas a compuestos orgánicos complejantes (Wiersma *et al.*, 1979).

## Níquel (Ni)

Número atómico: 28  
Masa Atómica: 58.69  
Radio atómico: 162pm  
Valencia: +2, +1, +3, +4

**Fuentes Antropogénicas:** Termoeléctricas, utensilios domésticos, aceros inoxidables, combustión de carbón y petróleo, baterías, pinturas, cerámicas, joyería, fertilizantes con fosfato, componentes magnéticos y equipos eléctricos (Kabata-Pendias, 2011).

**Geoquímica:** Se presenta principalmente unido a formas orgánicas, una parte de las cuales son quelatos relativamente solubles, por lo tanto, en suelos con alta capacidad de complejación como lo son con aquellos ricos en materia orgánica y contaminados es bastante móvil (Bloomfield, 1981). Sus formas más comunes en solución del suelo son:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{NiOH}^+$ ,  $\text{HNiO}_2^-$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  y  $\text{NiSO}_4$  (Garrels y Christ, 1965, Kabata-Pendias y Sadurski, 2004).

**Absorción en plantas:** No hay evidencia de un papel esencial de Ni en el metabolismo de las plantas. Las formas más disponibles para las plantas son  $\text{Ni}^{2+}$ , así como las fracciones asociadas a óxidos de Fe y Mn, filosilicatos y quelatos solubles. El transporte y almacenamiento de Ni parece estar controlado metabólicamente, así que es fácilmente traslocado (Welch y Cary, 1975, Diez y Rosopulo, 1976).

## Manganeso (Mn)

Número atómico: 25  
Masa Atómica: 54.9  
Radio atómico: 179pm  
Valencia: +2 a +7

**Fuentes Antropogénicas:** Se utiliza para la industria metalúrgica, baterías, pigmentos, cerámicas y vidrio, fertilizantes con  $\text{MnSO}_4$  y fungicidas (Kabata-Pendias, 2011).

**Geoquímica:** Las especies iónicas comunes en la solución del suelo son  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{MnOH}^+$ ,  $\text{MnCl}^+$ ,  $\text{MnHCO}_3^+$ ,  $\text{Mn}_2(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Mn}_2\text{OH}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{HMnO}_2^-$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2+}$  (Kabata-Pendias y Sadurski, 2004) y su movilidad es relativamente alta. La capacidad de Mn para formar complejos aniónicos y ligandos orgánicos puede contribuir al aumento de su

solubilidad, incluso en el rango de pH alcalino. Se ha descrito que el Mn controla el comportamiento redox de otros metales.

**Absorción en plantas:** Es considerado como un elemento esencial para las plantas, absorción de Mn está controlada metabólicamente (Boardman, 1975). Se sabe que  $Mn^{2+}$  es un componente específico de varias enzimas. Skinner *et al.* (2005) informaron que su transporte del suelo a la raíz lo hace en su estado reducido,  $Mn^{2+}$ , similar a la de  $Mg^{2+}$  y  $Ca^{2+}$ . Sin embargo, también es probable que ocurra una absorción pasiva de Mn, cuando hay altas concentraciones en el suelo. Un exceso de Mn biodisponible está relacionado a suelos ácidos, condiciones anaeróbicas (suelos inundados) y altas concentraciones de óxidos de calcio.

## Cobre (Cu)

Número atómico: 29  
Masa Atómica: 63.54  
Radio atómico: 60-91pm  
Valencia: 0, +1, +2, +3

**Fuentes Antropogénicas:** Los usos más importantes del cobre son en alambres y cables para la transmisión de electricidad y metalurgia en general. Sus compuestos se usan en conservantes de madera y fungicidas, pinturas, aditivos nutricionales para el ganado, fertilizantes y pesticidas (Cervantes y Moreno, 1999).

**Geoquímica:** Tiene una alta afinidad de asociación con la M.O. del suelo, especialmente con AH, así como carbonatos, arcillas e hidróxidos de Fe y Mn, por lo tanto, su movilidad es bastante limitada. En la solución del suelo puede aparecer como  $Cu^{2+}$ ,  $CuOH^+$ ,  $Cu_2(OH)_2^{2+}$ ,  $Cu(OH)_3^-$ ,  $Cu(OH)_4^{2-}$  y  $Cu(CO_3)_2^{2-}$  (Kabata -Pendias y Sadurski, 2004). La biodisponibilidad de las formas solubles de Cu depende muy probablemente del peso molecular y su solubilidad disminuye a aproximadamente pH 7–8.

**Absorción en plantas:** El Cu es un metal esencial para las plantas, es un componente de varias enzimas "clave" y también desempeña funciones importantes en los procesos fisiológicos. Sin embargo, exceso de concentraciones de Cu pueden llevar a daño tisular,



alteración de la permeabilidad de membrana, daños al ADN, inhibición de procesos fotosintéticos entre otros. En la rizósfera, se encuentra mayoritariamente en forma complejada, pero su absorción y translocación es una función de  $\text{Cu}^{2+}$  (Kabata-Pendias, 2011).

## Zinc (Zn)

Número atómico: 30  
Masa Atómica: 65.38  
Radio atómico: 153pm  
Valencia: +2

**Fuentes Antropogénicas:** Metalurgia, como anticorrosivo de acero, aleaciones, se utiliza en la producción de pigmentos, plástico, lubricantes y pesticidas. También se encuentra en baterías, tuberías y dispositivos domésticos, así como aplicaciones dentales y médicas (Cervantes y Moreno, 1999).

**Geoquímica:** Se cree que el Zn más común y móvil en el suelo se encuentra en formas de iones libres y complejos en soluciones de suelo, pero varias otras especies iónicas que se presentan como cationes adsorbidos pueden movilizarse fácilmente en los suelos. En la solución del suelo se puede encontrar en forma de iones libres y complejados;  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnCl}^+$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{ZnHCO}_3^+$ ,  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{ZnCl}_3^-$ , así como especies orgánicas (Kabata-Pendias y Sadurski, 2004). **Absorción en plantas:** Las formas más biodisponibles del zinc para las plantas son tanto en su especie iónica libre ( $\text{Zn}^{2+}$ ), como especies hidratadas, algunos complejos iónicos y quelatos orgánicos. Además, se ha reportado que la absorción de Zn es lineal a su concentración en la solución de suelo. Existe desacuerdo en la literatura sobre si su absorción en plantas es pasiva o activa, sin embargo, hay evidencia que indica que el metal se concentra en hojas maduras (Kabata-Pendias, 2011).

# Hierro (Fe)

Número atómico: 26  
Masa Atómica: 58.8  
Radio atómico: 178pm  
Valencia: **+2, +3**, +4, +6

**Fuentes Antropogénicas:** Se utiliza para la industria metalúrgica en la producción de acero y diversas aleaciones (Cervantes y Moreno, 1999).

**Geoquímica:** Las especies iónicas comunes en la solución del suelo son  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeCl}^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{3-}$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$  (Kabata-Pendias y Sadurski, 2004). En los suelos se encuentra en forma de óxidos e hidróxidos como partículas pequeñas o asociado a superficies de otros minerales. Sin embargo, en los horizontes de suelo ricos en M.O., parece estar principalmente en formas quelatadas. Cuando los suelos son regados por inundación, se favorece la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  y en consecuencia aumenta su solubilidad (Kabata y Wilk, 2004).

**Absorción en plantas:** Fe es un metal esencial, se considera clave en las transformaciones energéticas necesarias para la síntesis y otros procesos vitales de las células. Puede ser fácilmente absorbido como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y quelatos de Fe (Kabata-Pendias, 2011).

## Absorción de metales pesados en plantas

Las plantas han desarrollado mecanismos altamente específicos y muy eficientes para obtener micronutrientes esenciales del medio ambiente, incluso cuando están presentes a niveles debajo de partes por millón (ppm). La absorción de metales pesados en las raíces puede ser pasiva (no metabólicamente mediada) o activa (metabólicamente mediada). La absorción pasiva es la difusión de los iones de una solución externa hacia el interior de las raíces. La absorción activa requiere energía metabólica y puede tomar lugar incluso en contra del gradiente químico. La actividad del metal en forma iónica libre es uno de los factores más significativos que influyen su absorción por las plantas. Se ha descrito que, a baja concentración del metal en forma iónica libre en la solución del suelo, la absorción activa

predomina, mientras que, en caso contrario, cuando hay altas concentraciones del metal en forma iónica libre la absorción se da de forma pasiva. Los mecanismos de absorción pueden diferir dependiendo del metal. Pb y Ni son absorbidos por las plantas preferentemente de forma pasiva, mientras que Cu, Mo, y Zn de forma activa (Kabata-Pendias, 2011).

Los mecanismos de absorción de metales en las raíces involucran varios procesos como intercambio catiónico, transporte dentro de la célula mediante agentes quelantes u otros acarreadores y actividad en la rizósfera. Existe amplia evidencia que indica que las raíces exhiben una gran actividad en la movilización de los metales pesados retenidos en los constituyentes del suelo. Las plantas son capaces de producir exudados en las raíces, constituidos principalmente de varios compuestos orgánicos (aminoácidos, grupos carboxilo, etc.), los cuales inducen reacciones de complejación de cationes y oxi-aniones y por tanto juegan un papel importante en la rizósfera ya que influyen en la variación de Eh y pH, movilización de micro y macronutrientes, así como formación de complejos estables. (Kabata-Pendias, 2011, Tangahu *et al.*, 2011).

Por otro lado, la raíz de la planta representa la primera barrera a la acumulación selectiva de iones presentes en la solución del suelo. La captación y cinética para los iones nutrientes y análogos no nutritivos relacionados químicamente sugieren que los procesos metabólicos asociados con la absorción de la raíz de los nutrientes regulan tanto la afinidad como la tasa de absorción de metales pesados. Los metales provenientes de fuentes naturales y contaminantes tienen el potencial de ser asimilados por la planta a través de procesos de absorción foliar o radicular. Se ha documentado que las especies químicas en la solución del suelo, para ser absorbidas por las plantas dependen de procesos físicos como la intrusión de raíces, cantidad de agua, flujos iónicos y su relación con la cinética de solubilización metálica en los suelos, así como parámetros biológicos incluyendo la cinética del transporte de la membrana, interacciones del ion, la tasa metabólica de iones absorbidos y la capacidad de las plantas de adaptarse metabólicamente a las tensiones cambiantes del metal en el ambiente (Caltalado y Wildung, 1978).

En resumen, la absorción de metales por las plantas depende de su biodisponibilidad en la fase hídrica, que a su vez está relacionada con el tiempo de retención del metal, así como de la interacción con otros elementos y sustancias en el agua (Fig. 3). Además, cuando los metales se encuentran ligados a la fase sólida del suelo, el pH, potencial redox, y el contenido de materia orgánica afectarán a la tendencia del metal a existir en forma iónica y biodisponible para la planta (Fritioff y Greger, 2003, Seuntjens *et al.*, 2004). La gama de mecanismos de transporte conocidos o de proteínas especializadas incrustadas en la membrana plasmática de células vegetales involucradas en la toma de iones y la translocación incluyen (1) Bombas de protones (-ATPasas que consumen energía y generan gradientes electroquímicos), (2) Co- y anti- transportadores (proteínas que utilizan los gradientes electroquímicos generados por-ATPasas para impulsar la captación activa de iones), y (3) canales (proteínas que facilitan el transporte de iones en la célula). Es probable que cada mecanismo de transporte absorba una variedad de iones (Tangahu *et al.*, 2011).

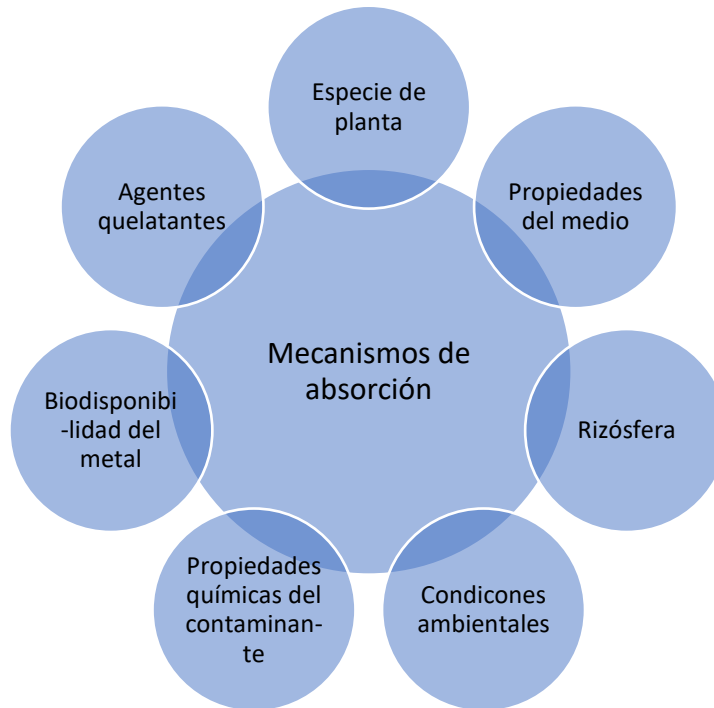


Fig. 3 Factores que afectan los mecanismos de absorción de metales pesados en plantas (Tomado de Tangahu *et al.*, 2011).

Poco se sabe con respecto a las formas en que los iones metálicos son transportados desde las raíces a los brotes. Es probable que los mecanismos de traslocación de las plantas sean específicamente regulados. Las plantas generalmente no acumulan oligoelementos más allá de las necesidades metabólicas a corto plazo. Estos requisitos son en pequeñas cantidades que van de 10 a 15 ppm de la mayoría de los oligoelementos suficientes para la mayoría de las necesidades metabólicas. Las excepciones son plantas "hiperacumuladoras", que pueden tomar los iones tóxicos del metal en los niveles en los millares de ppm. Otra cuestión es la forma en que los iones metálicos tóxicos se almacenan en las plantas, particularmente en las plantas hiperacumuladoras, y cómo estas plantas evitan la toxicidad del metal. Hay múltiples mecanismos involucrados. El almacenamiento en la vacuola parece ser uno de los principales mecanismos (USDE, 1994).

## WHAM7: un modelo matemático para la especiación química

Windermere Humic Aqueous Model (WHAM), está diseñado para calcular la especiación química de equilibrio en aguas superficiales y subterráneas, sedimentos y suelos en condiciones de equilibrio. Es adecuado especialmente para problemas donde la especiación química está dominada por materia orgánica (i.e. sustancias húmicas). El modelo de especiación química incluido en WHAM toma en cuenta la precipitación de óxidos de aluminio y hierro, intercambio catiónico en un mineral de arcilla idealizado y las reacciones de adsorción-desorción con sustancias húmicas (Fig. 4) Se enfatiza la importancia de la acumulación de iones en las capas difusas que rodean las moléculas húmicas. Los compuestos húmicos son representados por moléculas hipotéticas de tamaño homogéneo, rígidas, que llevan grupos disociantes de protones que pueden unir iones metálicos o individualmente o como pares bidentados (Tipping, 1994).

Se reconoce que las sustancias húmicas juegan un papel importante en la especiación química de aguas, sedimentos y suelos, pero describir sus interacciones con protones, iones metálicos y otras especies en condiciones ambientales ha resultado difícil en ausencia de un código de especiación apropiado. El intento principal de hacerlo ha sido con el programa GEOCHEM (Mattigod y Sposito, 1979), que representa la materia húmica disuelta mediante una colección de compuestos orgánicos de bajo peso molecular con propiedades de unión conocidas. Aunque es útil como guía para las interacciones, este enfoque no es del todo satisfactorio, ya que ignora la naturaleza macroiónica de los ácidos fúlvicos y húmicos. Más recientemente, se ha introducido un modelo "gaussiano competitivo" para el ácido fúlvico en el código MINTEQ (Allison y Perdue, 1994), pero la base de datos disponible para interacciones metálicas es limitada (Susetyo *et al.*, 1991). De esta forma, WHAM es una combinación de varios submodelos; Modelo V de unión a iones húmicos (Tipping y Hurley, 1992, Tipping, 1993a, 1993b), y modelos de química de soluciones inorgánicas, precipitación de oxihidróxidos de aluminio y hierro, intercambio catiónico en una arcilla representativa y reacciones de adsorción-desorción de ácidos fúlvicos (Tipping y Woof, 1990, 1991).

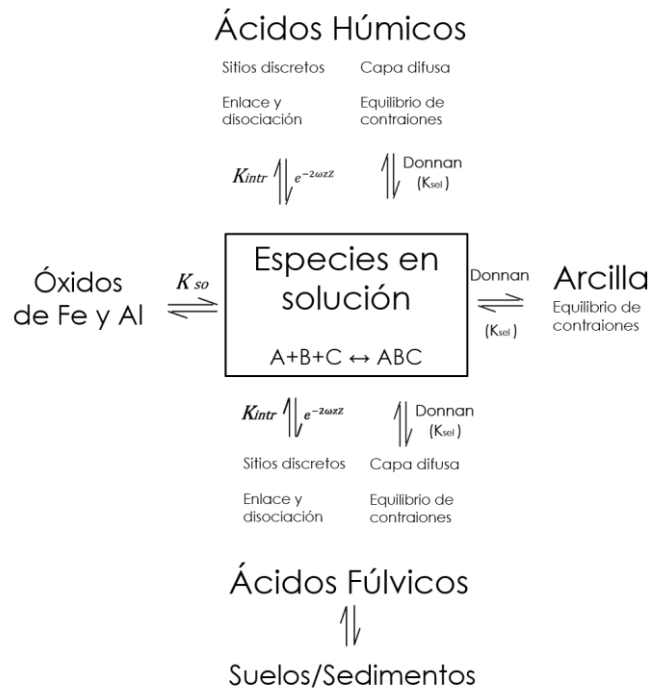


Fig. 4 Relaciones funcionales en WHAM. Modificado de Tipping, 1994.

# Sitio de estudio

El Valle del Mezquital, se localiza en el estado de Hidalgo, México. Es una región naturalmente semiárida con geología volcánica. Sin embargo, debido a la irrigación con aguas residuales ricas en nutrientes éste se ha vuelto una de las zonas agrícolas más productivas de la región (Downs *et al.*, 1999). La temperatura media anual es de 17.4 °C (García, 1988). Tiene un clima templado semiárido, con una precipitación media anual de 700 mm en el sur y menos de 400 mm en el norte. La temporada de lluvias es de junio a septiembre. El clima favorece la vegetación natural de diferentes matorrales xerofíticos, predominantemente pastizales, cactus, agaves, palmas de Joshua (*Yucca sp.*) y arbustos de creosota (*Larrea sp.*). Los mezquites (*Prosopis juliflora*) son muy comunes, es por eso que el valle lleva su nombre (Gutiérrez *et al.*, 1995). Sin embargo, en la actualidad la vegetación natural solo está presente en las colinas, mientras que la mayoría de las tierras bajas están cubiertas por cultivos irrigados. El 60% de los cultivos son alfalfa y maíz. Aunque está oficialmente prohibido el cultivo de verduras de raíz y vegetales que se consumen crudos, se pueden encontrar en algunas áreas del valle cultivos de avena, cebada, trigo, frijoles, chile, calabaza, coliflor y tomates (Downs *et al.*, 1999; Siebe *et al.*, 2016,).

Pese a los beneficios que trajo la transformación del valle en un distrito de riego con agua “rica en nutrientes”, también contrajo efectos en la salud humana y la efectividad de los procesos de eliminación ambiental (Downs, 1998, Downs *et al.*, 1999). Las fuentes de aguas residuales corresponden al 55-67% de los hogares, al 11-17% de las industrias y al 16-34% del comercio y los servicios (Garza, 1985). El agua viaja desde la cuenca de la Ciudad de México bajo un flujo de gravedad lento (orden promedio <1 km / h) para una distancia de 80 a 100 km durante varios días (Downs *et al.*, 2000). Más tarde a través de una serie de canales más pequeños el agua es trasladada a campos de cultivo donde los trabajadores agrícolas la usan para regar los cultivos al inundar sus campos. Parte del agua se almacena en un reservorio grande antes de la distribución, mientras que el resto se envía directamente a los campos de cultivo (Contreras *et al.*, 2017).

En el ámbito hidrológico, la irrigación a gran escala y modificación del balance hídrico creó un sistema de acuíferos cerca de la superficie con manantiales y filtraciones como puntos de descarga (BGS, 1995). Existen tres acuíferos principales; (1) el superior, cercano a la superficie de sedimentos aluviales, con infiltración y recarga lateral; (2) inferior, compuesto de basaltos, ceniza y lava, con recarga lateral; y 3) caliza cretácica total o parcialmente confinada. El flujo de agua subterránea es aproximadamente de sur a norte en el área del río Tula, luego cambia de suroeste a noreste reflejando el flujo superficial (Downs *et al.*, 2000).

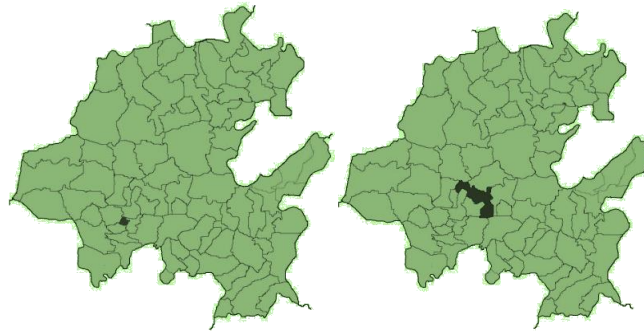


Fig. 5 Izquierda; ubicación de Tlahuelilpan en el estado de Hidalgo. Derecha; ubicación de Caxuxí, dentro del municipio de San Salvador, Hidalgo.

Las parcelas irrigadas con aguas residuales muestreadas se ubican en un piedemonte volcánico cerca de Tlahuelilpan (Fig.5) La altitud del piedemonte oscila entre 2070 y 2090 msnm. El agua de riego es suministrada a los campos por el canal Tlamaco-Juandhó. El riego se realiza por gravedad (inundando las parcelas). Se ha reportado una eficiencia de riego del 49 al 79%. Por otro lado, en los suelos de los cultivos Chapela-Lara (2011) reporta valores de pH que tienden a disminuir ligeramente con el tiempo en aproximadamente 1 unidad de pH, aunque la pendiente del modelo de regresión ajustada no es significativa, lo que muestra la gran capacidad de amortiguación de estos suelos. Sin embargo, la disminución del pH se puede atribuir a los protones producidos por la nitrificación del amoníaco que ingresa al suelo con las aguas residuales. Se han documentado las siguientes características del agua residual del canal de riego; condiciones de anoxia,  $E_h = -200$  mV, alto contenido de M.O. particulada (8-14%) y disuelta (16-78 mg/L), C.E. =  $1208 \pm 268$  uS/cm,  $pH \sim 7.5$  (Guédron *et al.*, 2014).



## Muestreo en Campo

Se obtuvieron muestras de parcelas irrigadas con aguas residuales (Fig. 7), con cultivos de pasto (abril, 2018) maíz (mayo, 2018) y alfalfa (febrero, 2019), ubicadas en el rancho “Las Palmas” ubicado en un piedemonte en Tlahuelilpan, Hgo., perteneciente al distrito de riego número 03 del Valle del Mezquital. Este sitio ha sido regado con aguas residuales durante aproximadamente 80 años con una periodicidad de riego de aproximadamente una vez al mes. Por otro lado, entre las parcelas irrigadas con agua de pozo (Fig.8) se muestrearon las cultivadas con alfalfas y pastos (enero, 2019), en la localidad de Caxuxi, Hgo. 30 km al noreste de Tlahuelilpan también perteneciente al Valle del Mezquital. Las parcelas se riegan por gravedad a través de diferentes compuertas que se abren para inundar una sección tras otra. El agua necesita alrededor de 2 h para fluir sobre cada sección del campo y 8 h para regar el campo entero. Se colectó agua de riego durante cada evento en la entrada de agua al campo. Asimismo, por cada parcela en dos sitios (uno cercano a la entrada del canal de riego y otro alejado de éste) se instalaron de 6 a 8 lisímetros para colectar el agua de poro a 15 a 30 cm de profundidad del suelo (Fig. 6). De la misma sección donde se tomaron las muestras de agua de poro, se recolectaron muestras de las plantas sembradas y sedimento. Las muestras colectadas se almacenaron a 4 °C hasta llegar a laboratorio.



Fig. 6 Instalación de lisímetros con los que se obtuvieron las muestras de agua intersticial.

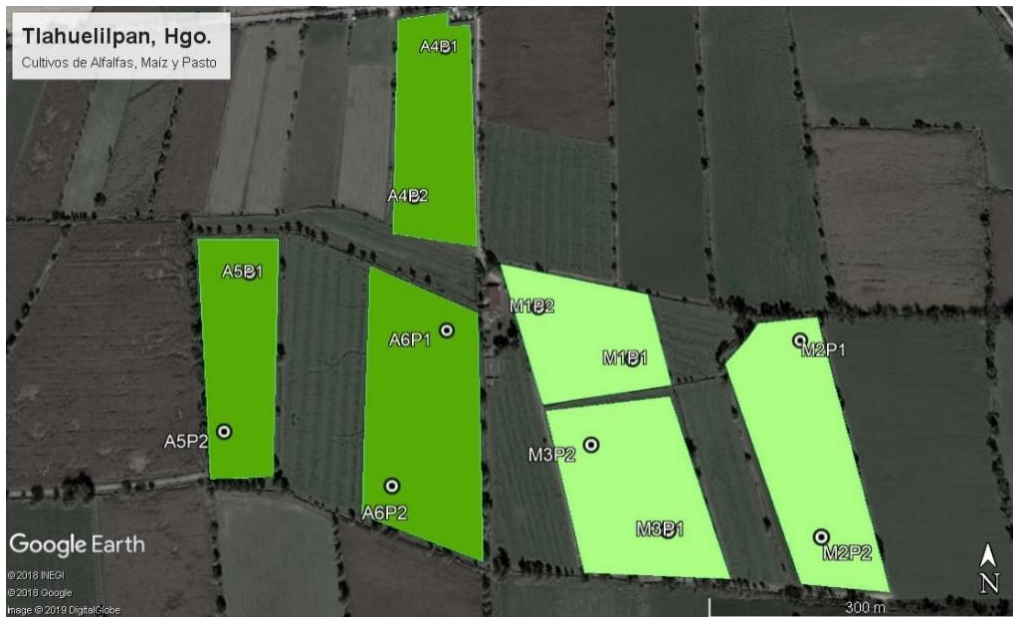


Fig. 7 Parcelas muestreadas en Tlahuelilpan, A=Campo de Alfalfa, M= Campo de Maíz, P=Sitio El cultivo de pasto se muestreo en el Campo 1 de Maíz.



Fig. 8 Parcelas muestreadas en Caxuxi, A=Campos con Alfalfa.

# Análisis en Laboratorio

## Muestras de Agua

Todas las muestras fueron filtradas con membranas Millipore de 0.45  $\mu\text{m}$ , de este modo se analizó únicamente el material disuelto. Únicamente fueron acidificadas y almacenadas por separado las muestras para analizar metales totales, esto con el fin de evitar la precipitación de metales disueltos.

### ❖ Ácidos húmicos y fúlvicos

Se siguió la metodología de Van Zomeren *et al.* (2007). Las sustancias húmicas son sustancias polares de ácidos orgánicos poliméricos que se derivan del humus de los suelos, plantas terrestres, acuáticas u otra fuente de materia orgánica. Generalmente comprenden un tercio de la mitad del carbono disuelto total. Por esas características polares, las sustancias húmicas pueden adsorberse y/o intercambiarse en ciertas resinas. De esta manera este método se basa en el uso de una resina macroporosa para extraer sustancias húmicas acuáticas por extracción en fase sólida, para después extraer selectivamente y cuantificarse en solución en un analizador de carbono orgánico total (Figuras 9 y 10). Para el control del método se usó un estándar preparado de ácidos húmicos y fúlvicos (International Humic Substances Society Suwannee River Humic Acid Standard II, 2S101H; Suwannee River Fulvic Acid Standard I, 1S101F) a una concentración de 10 mg/L.

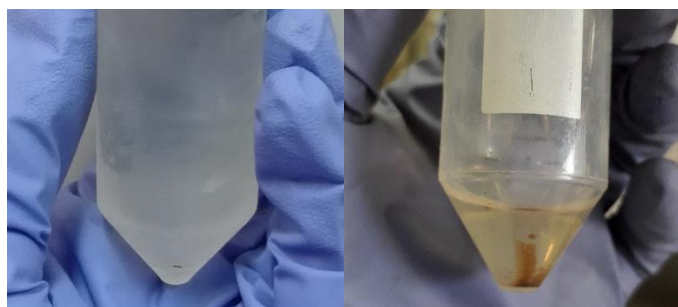


Fig. 9 Muestras de agua previa (izq.) y posterior (der.) a la precipitación de AH con HCl 6M.

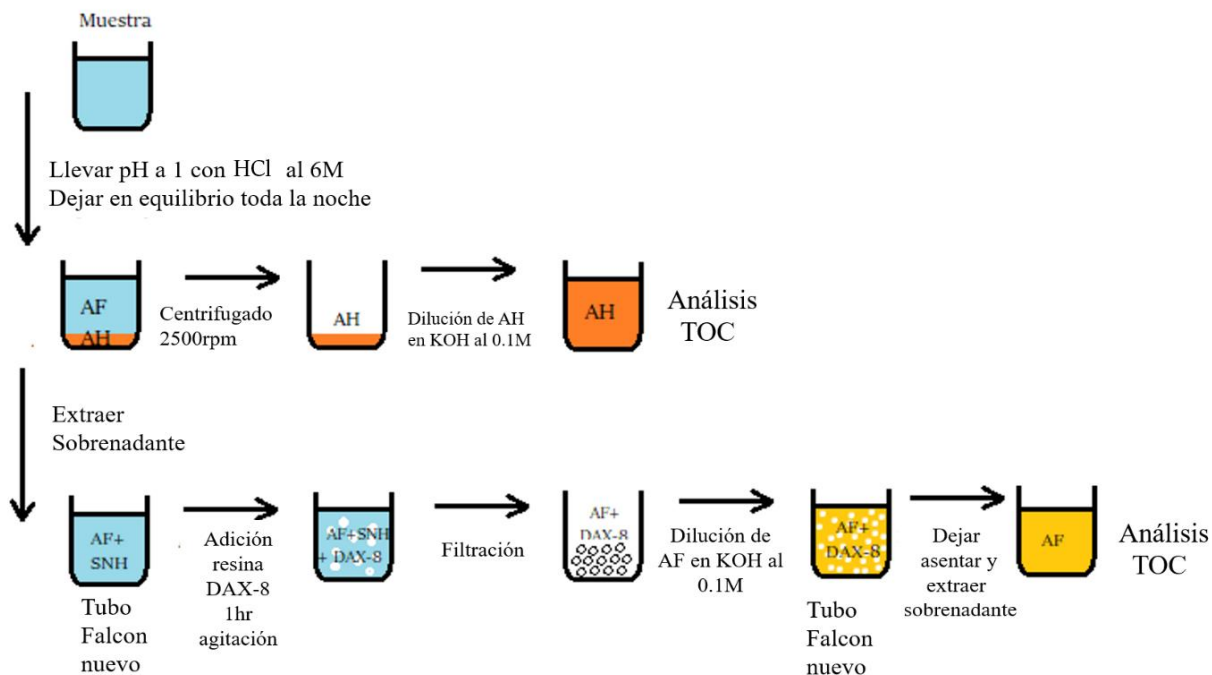
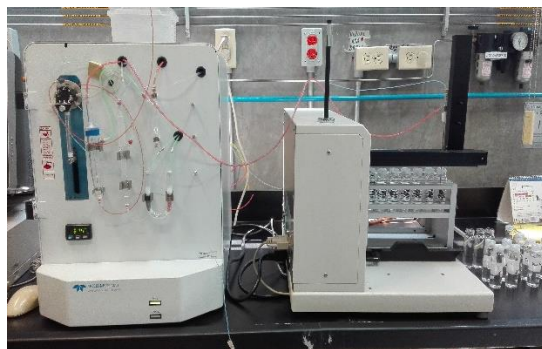


Fig. 10 Esquema de fraccionamiento de AH, AF para muestras de agua (modificado de Van Zomeren *et al.*, 2007).

### ❖ Carbono orgánico disuelto (COD)

Se determinó el COD de las muestras de agua en un analizador Carbono Orgánico Total (Apollo 9000 de Tekmar Dohrmann, Mason, OH, USA).



Analizador de COT Apollo 9000 Tekmar Dohrmann Manson del Laboratorio de Análisis Ambiental de la Facultad de Ciencias.

### ❖ Metales totales

Se determinaron en un equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica para el análisis de metales Perkin Elmer A-Analyst 800 con técnica de flama para Cu, Ni, Fe, Zn y horno de grafito para Cd, Co, Cr, Mn y Pb.

#### ❖ Absorbancia UV Específica a 254 nm (SUVA<sub>254</sub>)

En ambientes acuáticos, el COD se compone principalmente de sustancias húmicas aromáticas recalcitrantes de alto peso molecular que pueden interactuar con iones metálicos y compuestos orgánicos para formar complejos solubles o insolubles en agua con diversas estabilidades químicas y biológicas. Dichas interacciones pueden afectar el comportamiento de los contaminantes, incluida la velocidad y grado de descomposición, fotólisis, volatilización, migración y absorción biológica. La absorbancia UV específica a 254 nm (SUVA<sub>254</sub>) se utiliza para determinar la aromaticidad de COD, donde la aromaticidad medida es una característica general del conjunto de moléculas que componen el COD, es así que dicho parámetro está fuertemente correlacionado con el porcentaje de aromaticidad determinado por <sup>13</sup>C NMR; por lo tanto, es un parámetro útil para estimar el contenido de sistemas aromáticos en el agua (Weishaar *et al.*, 2003). Se utilizó un equipo de espectrometría de fluorescencia para la determinación de SUVA<sub>254</sub>

#### ❖ Cationes y Aniones principales

Se realizó la determinación de aniones y cationes principales mediante cromatografía de líquidos Waters-1525 equipado con una bomba binaria, un auto muestreador (717) y un detector de conductividad eléctrica.

#### ❖ Conductividad Eléctrica (C.E.) y pH

El pH se midió con un medidor portátil de pH HANNA Instruments 8314, y C.E. con un conductímetro LaMotte CDS 5000 previamente calibrados.

### Muestras de tejido vegetal

Las muestras de plantas colectadas en campo pasaron por tren de lavado con agua desionizada y posteriormente por separado, la parte aérea (P.A.) y raíz fueron deshidratadas en incubadora a 60°C por 4 a 7 días. Posteriormente fueron trituradas y molidas para su posterior digestión. Para la metodología de la digestión (EPA SW-3015a modificado y Métodos EPA SW-3052) se colocaron 3 g de muestra en tubos de teflón, a éstas se les adicionó 5 ml de HNO<sub>3</sub> (70%, Aldrich® purificado por redestilación, ≥99.999% de metales traza base) y se colocaron en el horno microondas (MARSX, CEM, Matthews, NC, EE. UU.). Al final de la digestión la muestra se aforó con agua desionizada a un volumen final de 25 ml (Fig. 11). Como control se utilizaron estándares de brócoli (CNM-EA-620-004/2016) y espinaca (NIST, Trace Elements in Spinach Leaves SRM 1570<sup>a</sup>).

Se determinó la concentración de metales en planta en un equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica Perkin Elmer A-Analyst 800 con técnica de flama para los metales Zn, Cu, Ni, Fe y horno de grafito para Pb, Cd, Co, Mn y Cr.

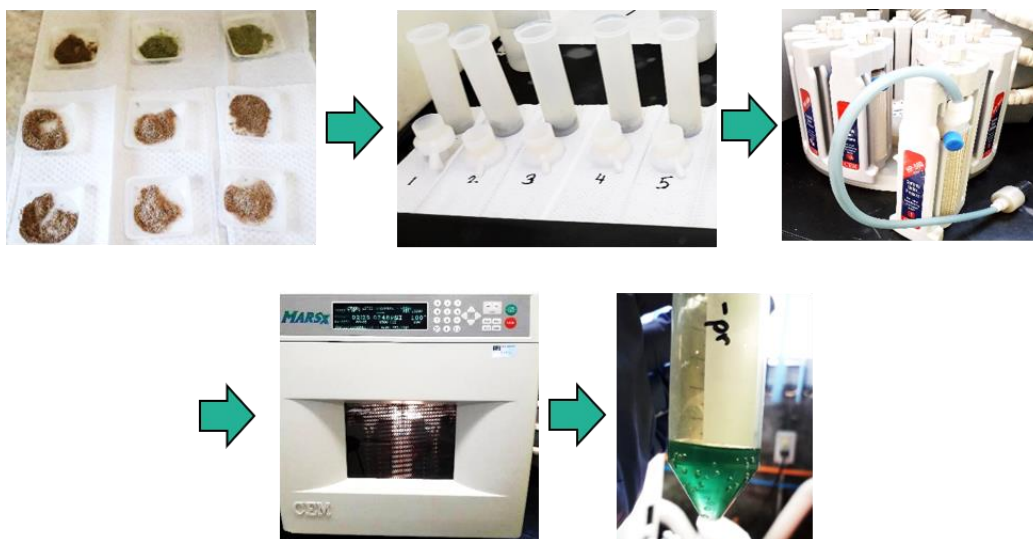


Figura 11. Digestión en horno de microondas de muestras de planta previamente deshidratadas y trituradas.

## Muestras de suelo



### ❖ Pastas de saturación

Se hicieron pastas de saturación con las muestras de suelo de las parcelas, con el fin de obtener una mayor cantidad de muestra y comprobar si hay diferencias en los resultados de los parámetros medidos entre los dos tipos de extracción de agua de poro (i.e. Lisímetros vs Pastas de Saturación). Se pesaron 500-800 g de suelo, se adicionaron 40-100 ml de agua desionizada, se mezcló a fin de obtener una pasta homogénea la cual posteriormente mediante un sistema de filtrado con bomba de vacío se extrajo el agua de saturación de dicha pasta.

### ❖ Características generales del suelo

De acuerdo al manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo (Siebe *et al.*, 1996) se determinaron:

- Textura del suelo por método de la Pipeta de Andreassen
- pH de suelo-solución 1:2.5 con  $\text{CaCl}_2$  al 0.01M
- C.E. de suelo-solución 1:2.5 con agua desionizada.
- Contenido de carbonatos con prueba de efervescencia con HCl al 10%
- Color
- Contenido de M.O. (%)

## Trabajo de gabinete: Uso del Modelo Matemático WHAM

Se utilizaron los datos de concentración total de metales, concentración de aniones y cationes, materia orgánica (M.O.) definiendo la porción de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF) presentes en el agua de poro y a través del modelo matemático de equilibrio químico de metales WHAM se determinó la concentración de metales libres, así como los equilibrios de especiación de los mismos a partir de los datos obtenidos del análisis de metales. Esta concentración indica

la proporción de la concentración del metal que está biodisponible y con posibilidades de ser absorbidos por los organismos.

# Resultados

## Características generales del suelo

En la literatura se han reportado en el Valle del Mezquital suelos tipo Feozem asociados con Leptosoles o Vertisoles desarrollados en sedimentos coluvio-aluviales (Siebe, 1994, Chapela-Lara, 2011, Hernández-Martínez *et al.*, 2014). Los Feozems se caracterizan por ser suelos con un horizonte superficial oscuro y rico en materia orgánica. Por otro lado, los Vertisoles son suelos arcillosos con gran proporción de arcillas expandibles lo cual provoca que en el perfil del suelo se formen grietas profundas (slickensides) y agregados estructurales en el suelo subsuperficial. La presencia de estas arcillas produce un reciclado interno o mezcla constante del suelo y favorece la retención de agua. Finalmente, los Leptosoles se caracterizan por ser suelos muy someros que se encuentran sobre roca continua o por ser extremadamente ricos en fragmentos de piedra y/o grava (Brady y Weil, 2008, Pilatowsky 2015).

Los resultados obtenidos del análisis de características generales de las muestras de suelos en ambos sitios se muestran en la Tabla 1. La composición granulométrica promedio de los suelos de Tlahuelilpan se clasifican en una clase textural arcillosa, lo cual coincide con lo reportado por Acosta-Álvarez. (2007). El sitio irrigado con agua de pozo presentó una textura tipo franco-arcillo-arenosa, es decir, hay una mayor proporción de arenas. Prieto-García *et al.* (2007) sugieren que los orígenes de los suelos cultivados en el Valle del Mezquital son geomorfológicamente similares y que los cambios en las texturas son derivados del uso y tiempo en los sistemas de riego.



Tabla. 1. Resultados de análisis de características generales de los suelos de Tlahuelilpan (Irrigado con agua residual) y Caxuxí (Irrigado con agua de pozo).

	Tlahuelilpan (Irrigado con agua residual)	Caxuxí (Irrigado con agua de pozo)
Textura (%)	Arcillosa (22% Arena, 33% Limo, 45% Arcilla)	Franco-Arcillo-Arenosa (48% Arena, 28% Limo, 24% Arcilla)
Profundidad suelo (cm)	25-40	35-70
Contenido de Carbonatos (de acuerdo a prueba de efervescencia con HCl al 10%)	Libre de carbonatos	Media
Contenido de M.O. (%)	Media Alta (4-5%)	Media (3-4%)
pH	7.13	8.32
C.E. (mS cm <sup>-1</sup> )	4.19	3.51
Color (Escala de Munsell)	negro parduzco (10 YR 3/2)	marrón oscuro (10 YR 3/3)

La Dirección de Agrología de la SRH (1973) realizó una clasificación de los suelos del distrito de riego número 03, con base a sus condiciones edáficas, texturales y fases en estos suelos, definiendo cuatro tipos de series. Por las características observadas en la tabla 1., las muestras de suelo de Tlahuelilpan, corresponden a la serie Tepatepec, que son suelos con profundidad de 50-150cm, textura arcillosa, estructura granular, reacción muy débil al HCl, porcentaje de M.O. de 0.9, capacidad de intercambio catiónico (CIC) de 48.7 meq/100g, con predominancia de Vertisoles pélicos y Feozems vérticos. Caxuxí por otro lado, parece corresponder a la serie Progreso, caracterizada por suelos de bajo espesor, textura franco-arenosa, estructura granular, reacción moderada al HCl, pH≈8, porcentaje de M.O. de 2.5% y CIC 44.4 meq/100g, con predominancia de Feozems calcáricos y Leotosoles.

# Características generales del agua de riego y agua intersticial

## ❖ Carbono Orgánico Disuelto (COD)

El valor promedio del COD en el agua de riego con **aguas residuales** (n=7) fue de **22.69 mg C/L** mientras que en **agua de pozo** (n=3) apenas de **0.79 mg C/L**. Con respecto al **agua intersticial en parcelas irrigadas con agua residual** el valor promedio (n=14) fue de **38.71 mg C/L** y de **agua intersticial de parcelas irrigadas con agua de pozo** (n= 6) **28.10 mg C/L**. A pesar de que se esperaba una mayor diferencia entre el agua intersticial (AI) de parcelas con agua de pozo y agua residual, tal parece que la M.O. en Caxuxí (con agua de pozo) al no provenir del agua de riego, es consecuencia del reciclaje de M.O. del mismo cultivo. Por otro lado, en las muestras de **pastas de saturación** los **valores promedio son similares**. Sin embargo, se observa **una menor variabilidad** en comparación con las muestras colectadas en campo, esto puede ser debido a que el agua utilizada para la técnica de pastas de saturación es desionizada, es decir no aporta otros analitos a la muestra, contrario a lo que ocurre con el agua residual la cual acarrea diversos compuestos.

## ❖ Absorbancia UV Específica a 254nm (SUVA<sub>254</sub>)

Como ya se ha mencionado, los valores de SUVA<sub>254</sub> indican el grado de aromaticidad del COD. En este sentido los valores altos están relacionados a compuestos altamente aromáticos como lo son aquellos derivados de desechos de plantas (como la lignina). El COD del **agua intersticial de parcelas irrigadas con agua de pozo** tiene un grado de **aromaticidad más alto**, indicando así que la materia orgánica en este sitio proviene principalmente de desechos de plantas, es decir reciclaje de M.O. del propio cultivo. Por otro lado, **el agua intersticial de parcelas irrigadas con agua residual** tiene un grado de aromaticidad **más bajo**, por lo tanto, en este sitio el origen del COD es derivado de desechos animales (ácidos grasos, carbohidratos). Con respecto a las muestras de pastas de saturación, se midieron valores más bajos de SUVA que sus análogos en campo. Finalmente, los valores de absorbancia de agua de canal son más altos

que los del agua de pozo (que estuvieron por debajo del límite de detección), pero más bajos que los del agua intersticial de ambos sitios (sitio regado con agua residual y sitio regado con agua de pozo).

#### ❖ pH y Conductividad Eléctrica (C.E.)

El pH en el sitio irrigado con agua de pozo fue ligeramente más alcalino; 7.61 en agua de riego, y 7.65 en agua intersticial. Mientras que en el sitio irrigado con aguas residuales el pH fue de 7.31 en agua de canal de riego y 7.36 en agua intersticial. Por otro lado, en las muestras obtenidas con pastas de saturación se observaron valores un poco más altos que los correspondientes a las muestras obtenidas en campo. Los valores de C.E. del canal de riego con agua residual fue en promedio de 1.47 mS/cm y en agua de pozo 2.00 mS/cm. En agua intersticial de cultivos con agua de pozo los valores fueron más altos (2.46 mS/cm) en comparación al de parcelas con aguas residuales (1.76 mS/cm).

#### ❖ Ácidos Húmicos y Fúlvicos (AH y AF)

La proporción de ácidos húmicos en las muestras de agua intersticial y agua de riego, tanto en Caxuxí (irrigado con agua de pozo), como Tlahuelilpan (irrigado con agua residual) fue menor (5-11% del COD), a la de los ácidos fúlvicos (17-27% del COD), a excepción del agua de riego proveniente de pozo, ya que la concentración de COD en estas muestras fue demasiado baja para cuantificar las sustancias húmicas (i.e. <2 mgC/L). En **agua intersticial de agua de pozo** se observó la **mayor concentración de sustancias húmicas** (Fig. 12), mientras que en el agua de riego de pozo no se detectó presencia de sustancias húmicas, reforzando así la hipótesis en la cual el origen de éstas es producto del reciclaje de materia orgánica del cultivo.

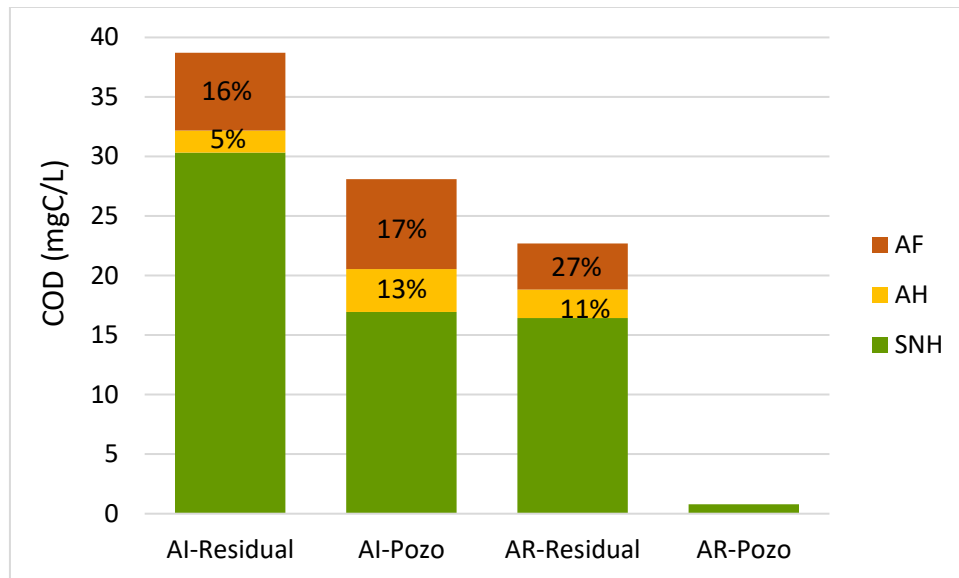


Fig. 12 Proporción de ácidos húmicos (AH) y ácidos fúlvicos (AF) del carbono orgánico disuelto (COD) del agua intersticial de las parcelas muestreadas. SNH = Sustancias No Húmicas., AI=Agua Intersticial, AR=Agua de Riego.

### ❖ Aniones y Cationes principales

En general, se observa que la concentración de aniones y cationes principales fue **mayor en el agua intersticial de parcelas irrigadas con agua de pozo** que las regadas con agua residual (Fig. 14) Los aniones y cationes mayoritarios en el **agua de pozo fueron (en mEq/L);  $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+}$**  mientras que para el **agua residual del canal de riego:  $\text{HCO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+$** . Por otro lado, en agua **intersticial de parcelas con agua de pozo fue de  $\text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{HCO}_3^-$**  y en **agua intersticial de parcelas con agua residual fue  $\text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+}$** . Finalmente, la determinación de iones en pastas de saturación muestra un factor de dilución de los analitos (aniones y cationes) aproximado de 1:2 en las muestras de pastas de saturación.

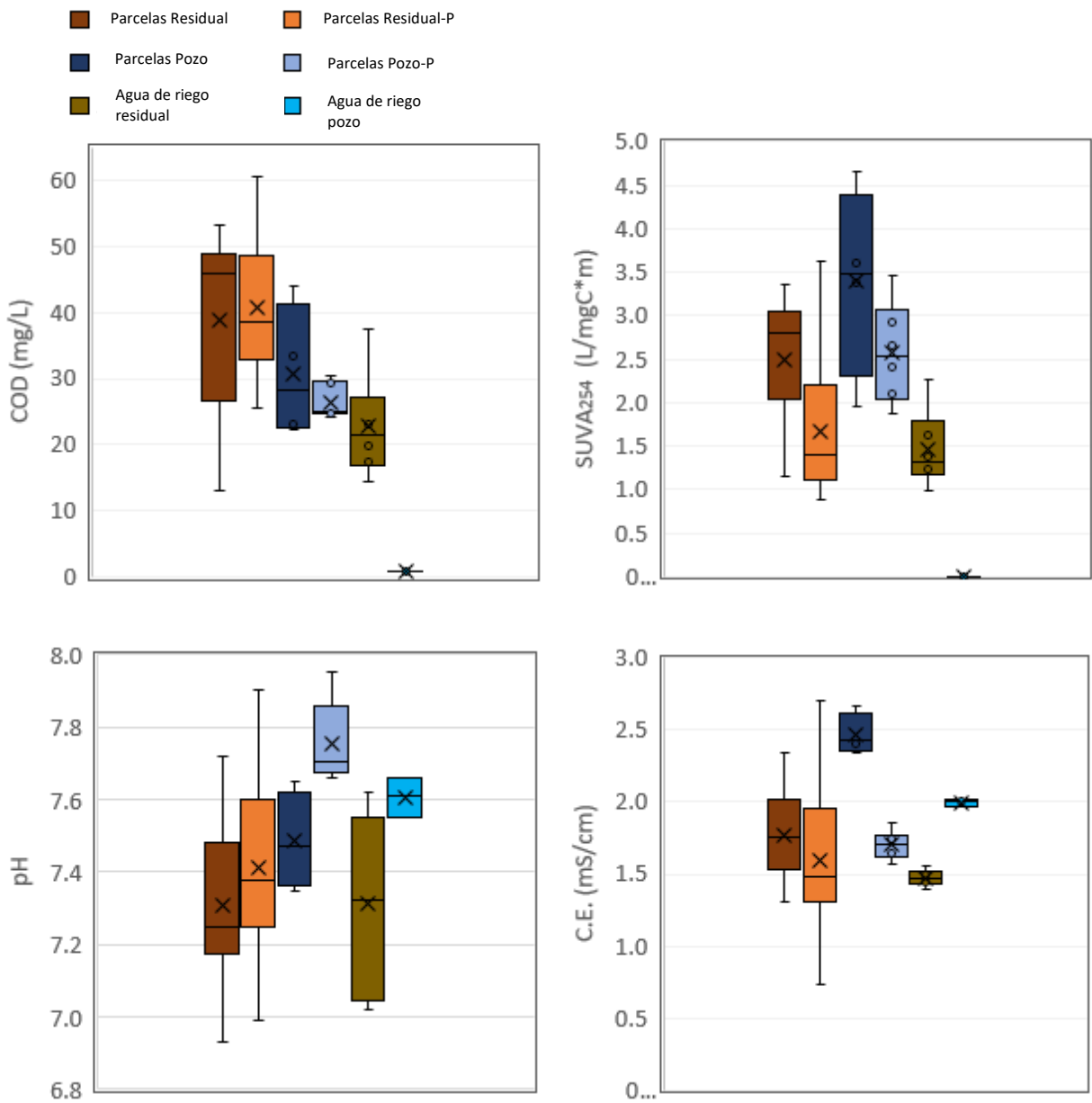
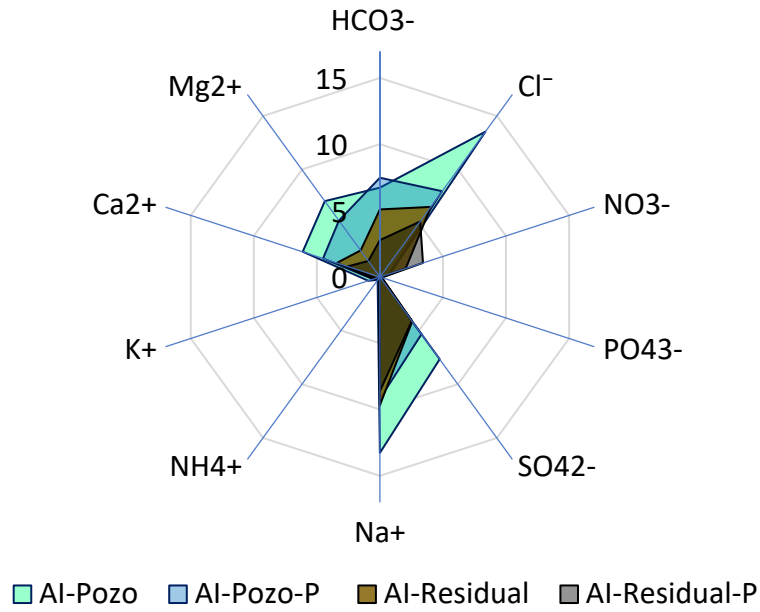


Fig. 13 Diagramas de caja y bigotes en los que se muestran los valores obtenidos de carbono orgánico disuelto (COD), absorbancia UV específica (SUVA<sub>254</sub>), pH y conductividad eléctrica (C.E.) en agua intersticial de parcelas irrigadas con aguas residuales (Parcela Residual) y con agua de pozo (Parcela Pozo), así como en el agua de riego (Agua de Riego Residual y Agua de Riego Pozo). -P indica agua intersticial de muestras obtenidas con pastas de saturación.

### Agua Intersticial (mEq/L)



### Agua de Riego (mEq/L)

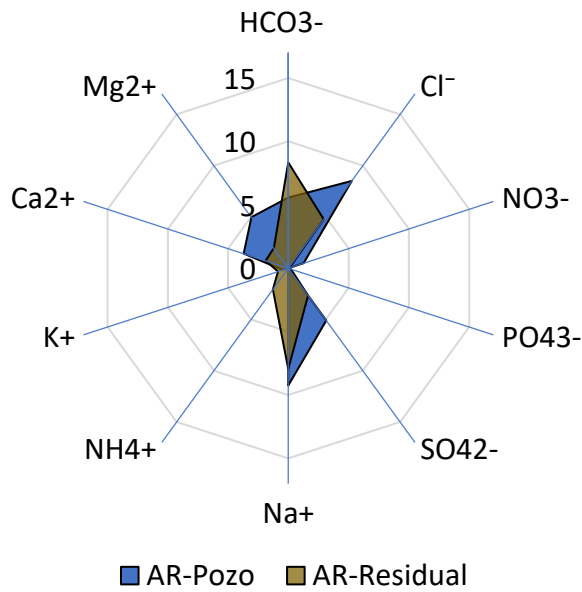


Fig. 14 Composición iónica media relativa en agua intersticial (arriba.) y agua de riego (abajo), AI=Agua Intersticial, - P= Pastas de Saturación, AR= Agua de Riego.

# Metales Totales en Agua de Riego y Agua Intersticial

En el **agua residual del canal de riego** los metales más abundantes de los metales analizados fueron **Fe (56%), Mn (27%), Cu (7%), Ni (6%) y Zn (3%)**, mientras que en **agua de pozo para riego** sólo se detectaron los metales **Fe (84%), Cr (9%) y Cu (7%)** de los metales estudiados.

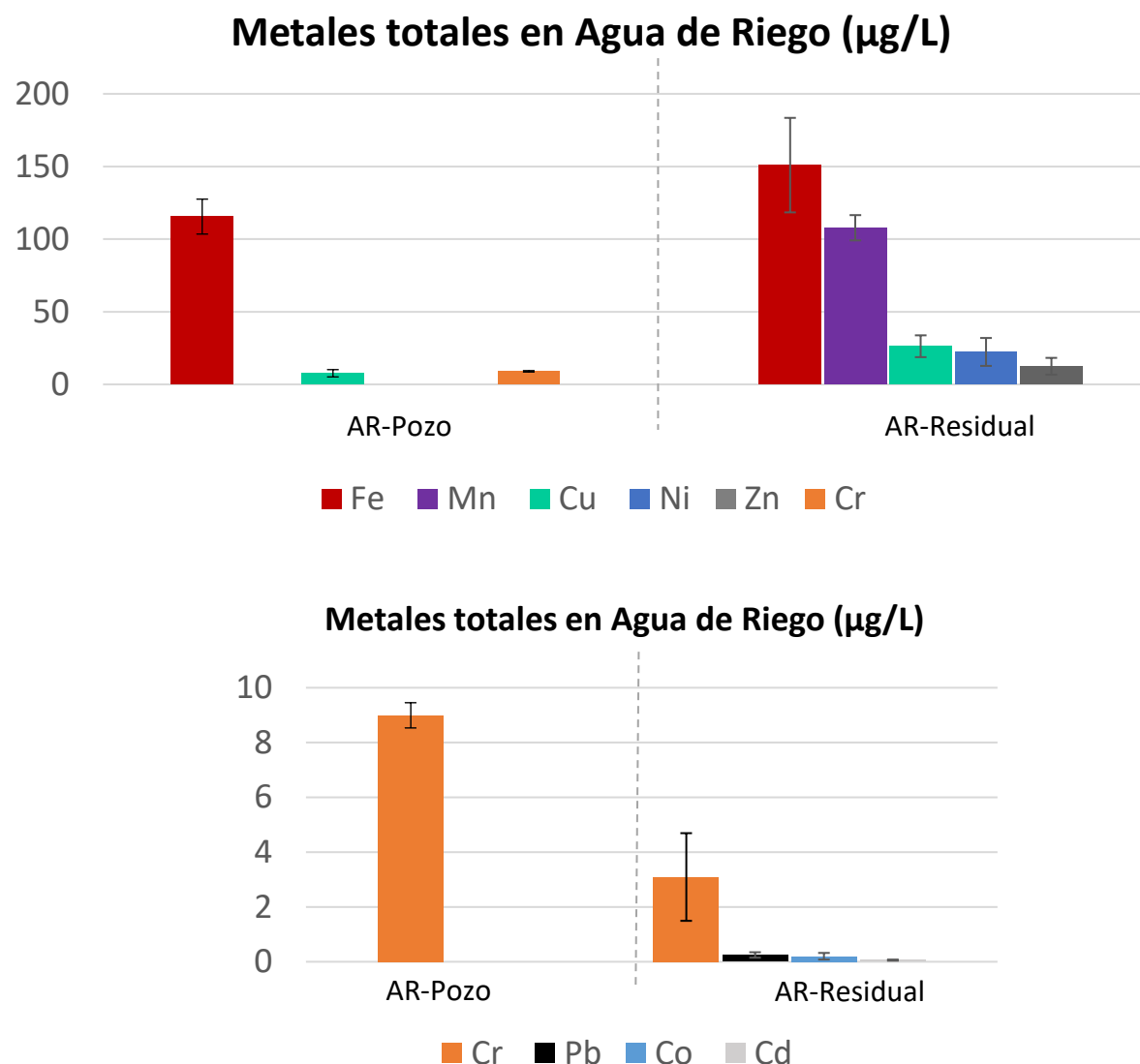


Fig. 15 Concentración de metales totales en Agua de Riego (AR) en parcelas irrigadas con agua residual y agua de pozo. En la parte inferior se muestran los metales que no se pueden apreciar en la anterior gráfica.

En el agua intersticial de los cultivos irrigados con agua residual la composición de metales fue de; Fe (51%), Cu (20%), Mn (9%), Ni (9%) y Zn (9%). El sitio con agua de pozo, tuvo una composición de; Fe (60%), Mn (12%), Zn (12%), Cu (15%).

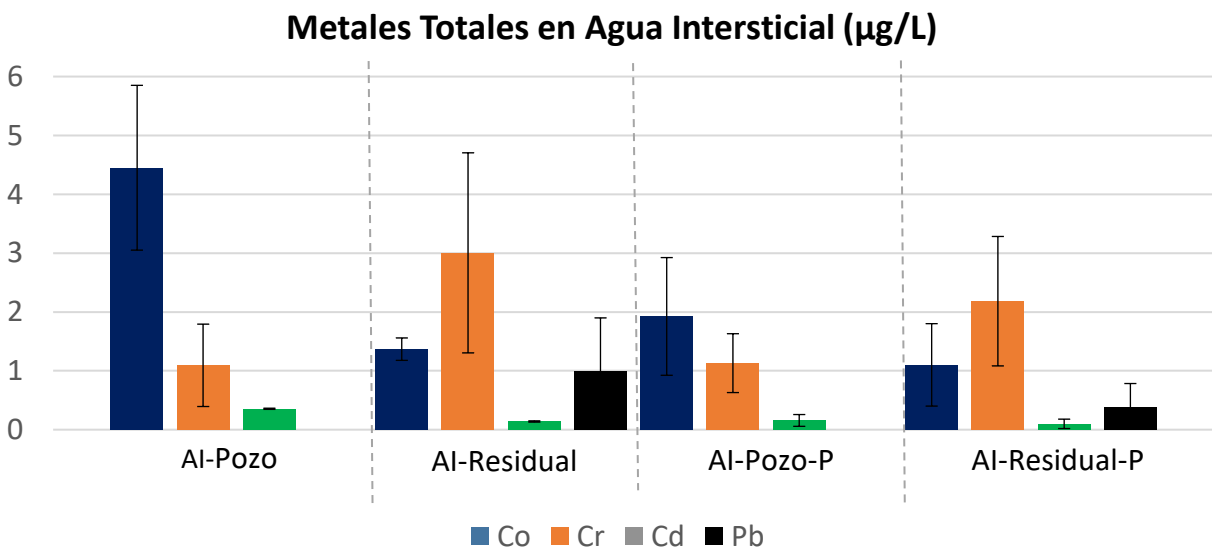
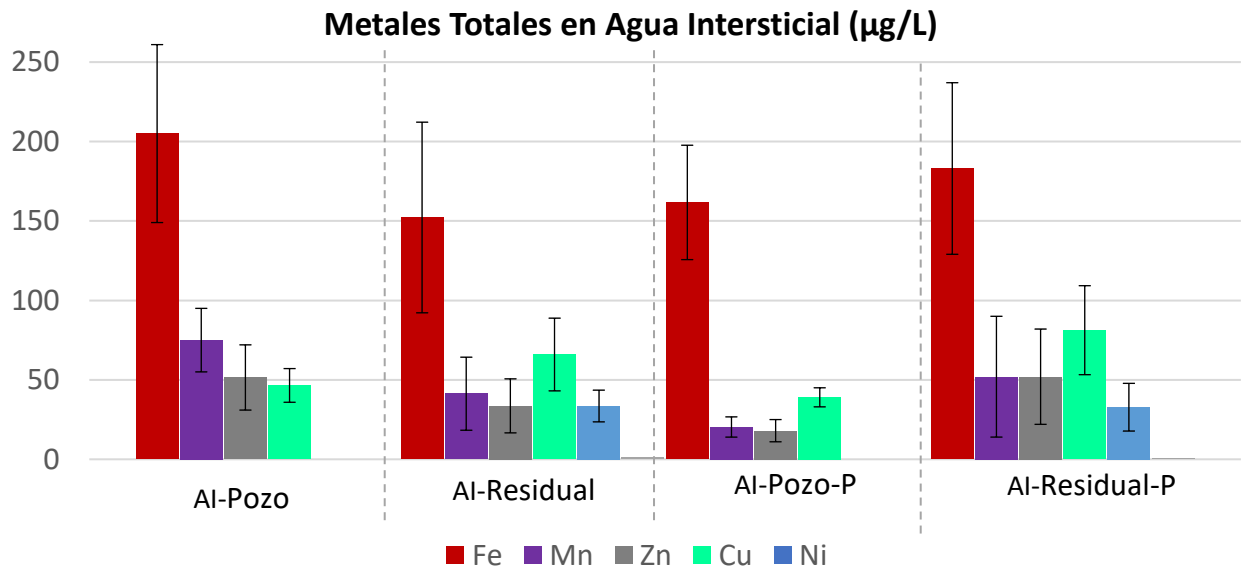


Fig. 16 Concentración de metales totales en Agua Intersticial (AI) de muestras obtenidas en campo y con pastas de saturación (-P). En la parte inferior se muestran los metales que no se pueden apreciar en la anterior gráfica.



# Metales En Tejido Vegetal (Raíz y Parte Aérea)

En las siguientes gráficas (Figs. 17 y 18) se muestran las concentraciones obtenidas en tejido vegetal de los cultivos muestreados:

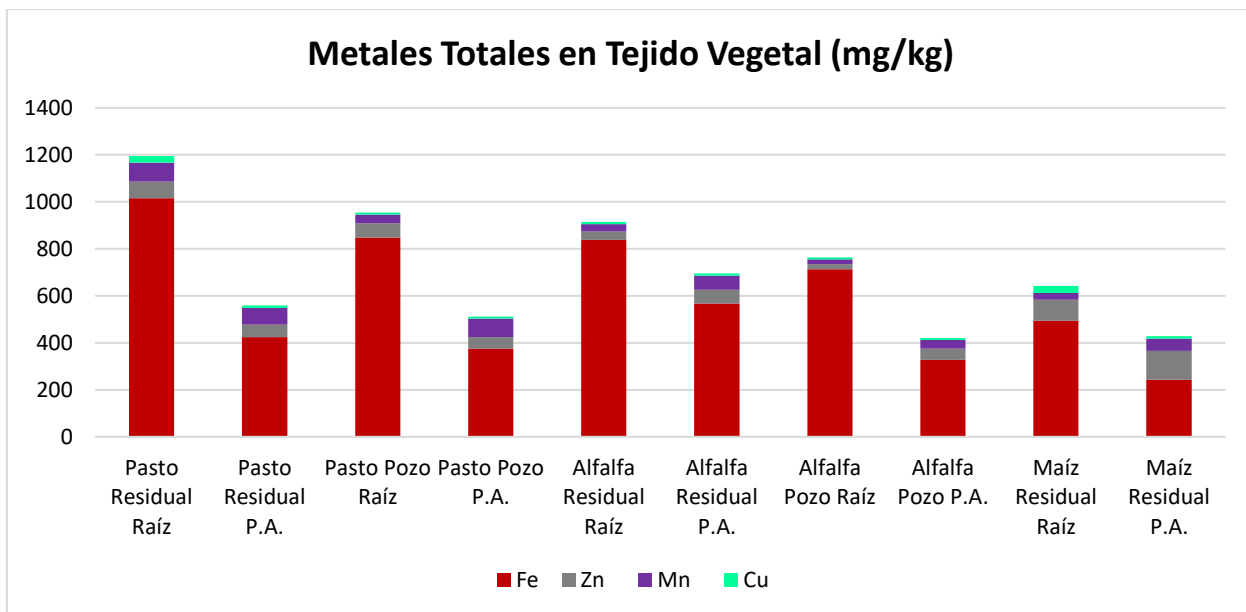


Fig. 17 Concentración de metales totales mayoritarios en raíz y parte aérea (P.A.) de los cultivos muestreados.

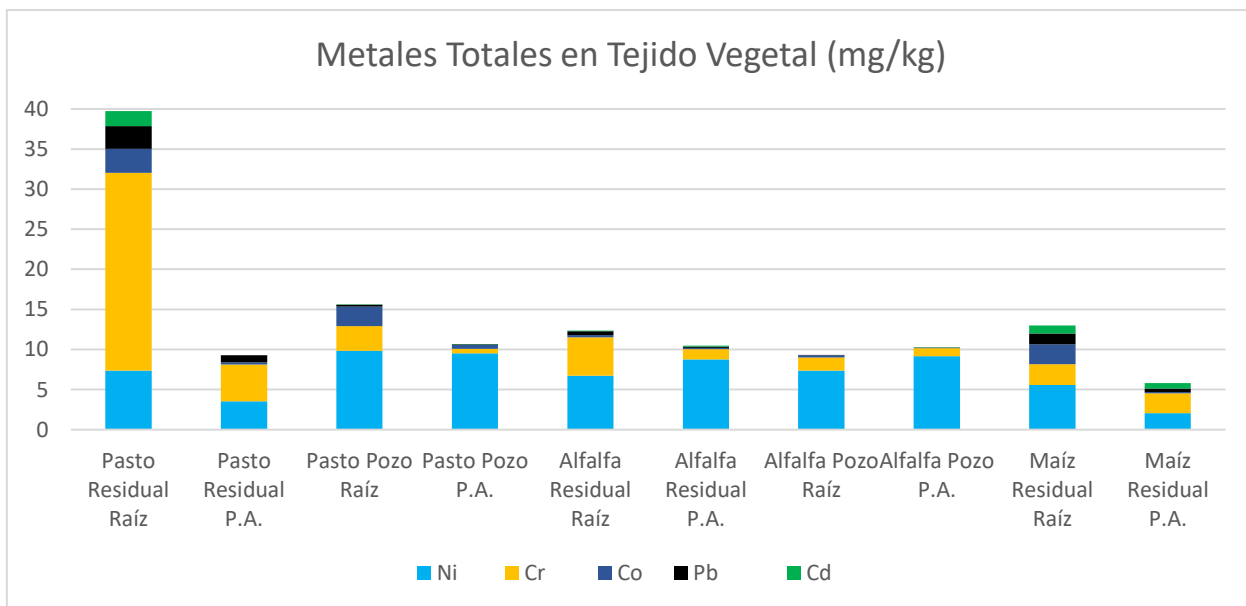


Fig. 18 Concentración de metales totales minoritarios en raíz y parte aérea (P.A.) de los cultivos muestreados.

Con el fin de entender mejor la absorción de metales en las plantas se hizo una categorización de los metales en “Esenciales”; aquellos que tienen amplia evidencia de ser necesarios para los requerimientos nutricionales y funcionales para plantas vasculares (Fe, Mn, Co, Zn y Cu), y “No Esenciales”; los cuales no son necesarios (o no se tiene certeza) para las plantas (Ni, Cr, Pb y Cd). Así mismo, se calculó un Factor de Translocación a fin de cuantificar la transferencia del metal a la parte aérea de la planta (Marchiol *et al.*, 2004).

$$FT = \frac{[p. aérea]}{[raíz]}$$

FT > 1.2 Indica traslocación del metal a la parte aérea

FT < 0.7 Indica retención del metal en la raíz

FT= 0.8 a 1.1 Indica que las concentraciones encontradas en raíz y parte aérea son similares.

De esta forma, el orden de concentración de **Metales Esenciales** encontrado en tejido vegetal fue **Fe >>Zn>Mn>Cu**. De acuerdo al **FT** calculado, el **Mn** fue el metal que fue más **traslocado** y **Fe** el que presentó una mayor **retención en raíz** en la mayoría de los cultivos (Tabla 2) En cuanto a los **Metales No Esenciales**, el orden concentración fue **Ni>Cr>Co>Pb>Cd** (excepto Cr en pasto irrigado con agua residual cuyo valor fue el más alto). Así mismo, el **FT** calculado indica que **Mn y Zn** son los metales que presentan mayor **traslocación** hacia la parte aérea, mientras que **Co y Fe** mayor **retención** la raíz. En general se observa un **mayor número de casos de traslocación de metales esenciales y retención en raíz en metales no esenciales**. Finalmente, se observó una mayor concentración de metales en los cultivos irrigados con agua residual (raíz + parte aérea), a excepción de Ni.

Tabla 2. Factor de Translocación (FT) calculado en los diferentes cultivos. En café valores relacionados a una retención en raíz, en verde relacionados a traslocación del metal a la parte aérea de la planta.

	Metales	Cultivos Irrigados con Agua Residual			Cultivos Irrigados con Agua de Pozo	
		Pasto	Maíz	Alfalfa	Pasto	Alfalfa
Metales No Esenciales	Cd	0.0	0.7	1.1	0.9	1.5
	Pb	0.3	0.3	0.4	0.2	1.1
	Cr	0.2	0.9	0.3	0.2	0.6
	Ni	0.5	0.4	1.3	1.0	1.2
Metales Esenciales	Co	0.1	0.1	0.5	0.2	0.1
	Cu	0.4	0.4	0.9	1.1	1.1
	Mn	0.9	1.8	1.9	2.1	1.7
	Zn	0.7	1.4	1.7	0.8	2.2
	Fe	0.4	0.5	0.7	0.4	0.5

## Especiación obtenida con WHAM

Según Sposito (2008) un suelo inundado por agua fundamentalmente no puede intercambiar gases con la atmósfera, lo que da como resultado el agotamiento del oxígeno y la posterior acumulación de CO<sub>2</sub> debido a los procesos metabólicos involucrados en la biota. El valor típico de presión parcial de CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) del área rizosférica en suelos no saturados es de 0.01 atm, mientras que, para condiciones inundadas (cuando el suelo se encuentra saturado) es de 0.12 atm. Dado que con el modelo WHAM no se pueden manipular los valores de oxígeno intentamos recrear el momento en el que se agota el O<sub>2</sub> y aumenta el CO<sub>2</sub> en los equilibrios de especiación calculados con los valores de pCO<sub>2</sub> referidos.

Para el cálculo de los equilibrios químicos de especiación con WHAM se asumieron los siguientes puntos:

- ❖ En este estudio con el fin de representar la química de componentes en solución verdadera del agua intersticial, sólo se trabajaron con los analitos disueltos (i.e. no se tomó en cuenta el material particulado orgánico e inorgánico)
- ❖ No se utilizaron datos de óxidos e hidróxidos Fe y Al
- ❖ WHAM 7 únicamente funciona para calcular equilibrios de especiación en agua dulce.
- ❖ La base de datos de WHAM 7 no contempla reacciones redox

**Cadmio:** En condiciones de  $p\text{CO}_2=0.12\text{atm}$  (valor típico en suelos inundados) las especies químicas predominantes en orden de concentración son;  $\text{Cd}^{2+} \approx \text{CdHCO}_3^+ \approx \text{CdCO}_3 \approx \text{CdCl}^+$ . La proporción de Cd en **forma iónica libre es 35% en muestras de Al-Residual y 28% Al-Pozo**. En condiciones de  $p\text{CO}_2=0.01\text{ atm}$  (valor típico en suelos no saturados) aumenta la proporción de Cd en su **forma iónica libre (56% Al-Residual y 49% Al-Pozo)**, predominan  $\text{Cd}^{2+} \approx \text{CdCl} > \text{CdSO}_4 > \text{CdCO}_3$ , (Fig. 19).

**Cromo:** En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos inundados, las especies químicas predominantes en orden de concentración son; **Cr-AF > Cr-AH >> Otras**. En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos no saturados, se observa ligero aumento en la concentración de Cr-AH. En general no cambia la distribución de la abundancia de especies químicas. Para todos los escenarios la proporción de Cr en **forma iónica libre es menor al 1%** (Fig. 19).

**Plomo:** En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos inundados, las especies químicas predominantes en orden de concentración son;  **$\text{PbCO}_3 > \text{Pb}(\text{CO}_3)_2 > \text{Pb-AF} > \text{PbHCO}_3$** . En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos no saturados, hay un **aumento de la concentración de las especies Pb-AF y Pb-AH**, en general disminuye considerablemente la proporción de especies de Pb carbonatadas. En todos los casos modelados la **especie iónica libre de Pb es  $\leq 1\%$  del total** (Fig. 19).

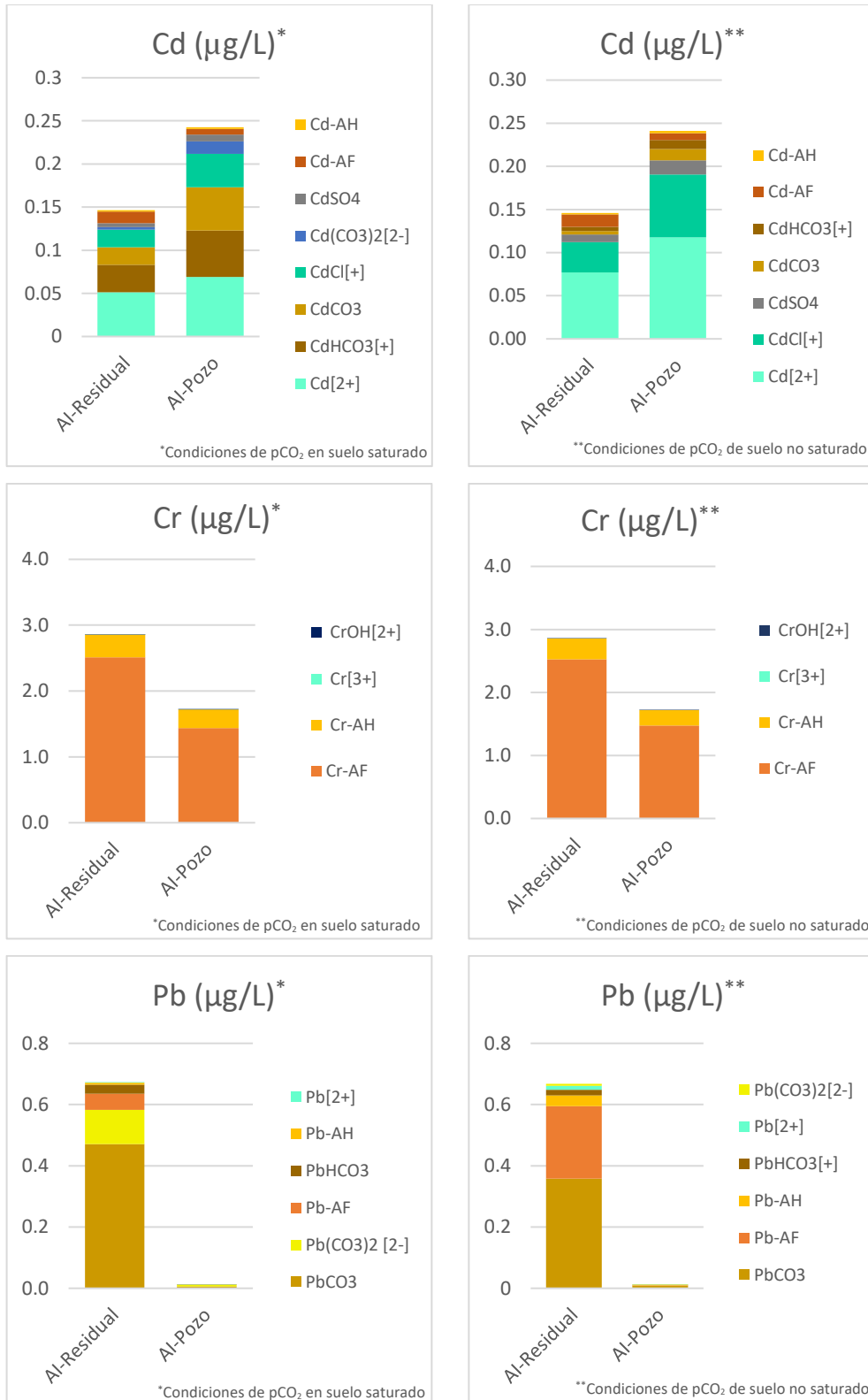


Fig. 19 Especiación obtenida con WHAM para Cd, Cr y Pb en agua intersticial de cultivos irrigados con agua residual y agua de pozo.

**Cobalto:** En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos inundados, las especies químicas predominantes son, en orden de concentración;  $\text{CoHCO}_3^+ > \text{CoCO}_3 \gg \text{Co}^{2+}$ , la proporción de Co en forma **iónica libre es de 4% tanto para AI-Residual como para AI-Pozo**. En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos no saturados, se aprecia un aumento en la proporción de  $\text{Co}^{2+}$  (**AI-Residual 28% y AI-Pozo 26% del total**), (Fig. 20).

**Níquel:** En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos inundados, las especies químicas predominantes son en orden de concentración;  $\text{NiHCO}_3^+ > \text{NiCO}_3 \gg \text{Ni}^{2+}$ , la proporción de **ion libre es de 1% en AI-Residual y 3% en AI-Pozo**. Por otro lado, bajo condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos no saturados, se observa un aumento en la proporción del metal en **forma iónica libre (21% del Ni total en AI-Residual, 10% en AI-Pozo)**, y ligeramente de Ni-AF, (Fig. 20).

**Cobre:** En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos inundados, las especies químicas predominantes son en orden de concentración;  $\text{CuHCO}_3^+ > \text{CuCO}_3 > \text{Cu-AF} > \text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2+}$  la concentración de Cu en forma iónica libre es muy baja (<1%) en AI-Residual y AI-Pozo. Bajo condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos no saturados, se observa un leve aumento en la abundancia de Cu-AF, la proporción de Cu en **forma iónica libre es de 1%** para AI-Residual y AI-Pozo, (Fig. 20).

**Manganeso:** En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos inundados las especies predominantes en orden de concentración son;  $\text{MnHCO}_3^+ > \text{Mn}^{2+} \approx \text{MnCO}_3 \gg \text{Mn-AF}$ . La concentración de metal en forma de **ion libre es 25% del total en AI-Residual y 24% AI-Pozo**. En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos no saturados, hay un aumento considerable de la concentración del metal en su **forma iónica libre (55% del total en AI-Residual y 57% en AI-Pozo)**. En este sentido, las especies predominantes en orden de concentración son  $\text{Mn}^{2+} \gg \text{Mn-AF} \approx; \text{MnHCO}_3^+ > \text{MnCO}_3$ , (Fig. 21).

**Hierro:** En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos inundados las especies predominantes son;  $\text{FeCO}_3 > \text{FeHCO}_3^+ > \text{Fe}^{2+}$ . La concentración de metal en forma de **ion libre es 19% del total en AI-Residual y 10% AI-Pozo**. En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos no saturados hay un aumento considerable de la abundancia del metal en su forma iónica libre y una consecuente disminución en la concentración de especies carbonatadas, la proporción de Fe en **forma iónica libre es de 59% para AI-Residual y 39% AI-Pozo**, (Fig. 21).

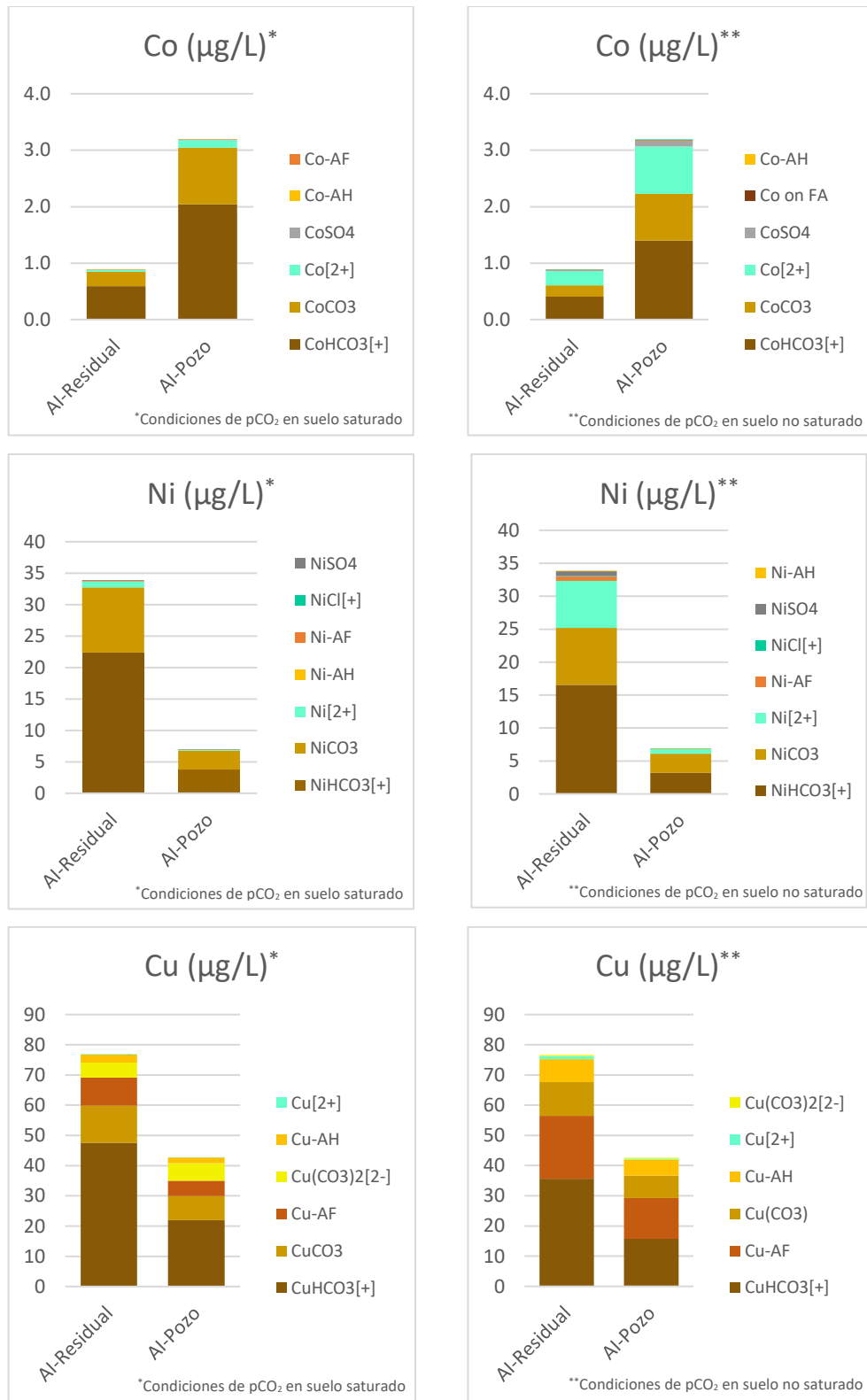


Fig. 20 Especiación obtenida con WHAM para Co, Ni y Cu en agua intersticial de cultivos irrigados con agua residual y agua de pozo.

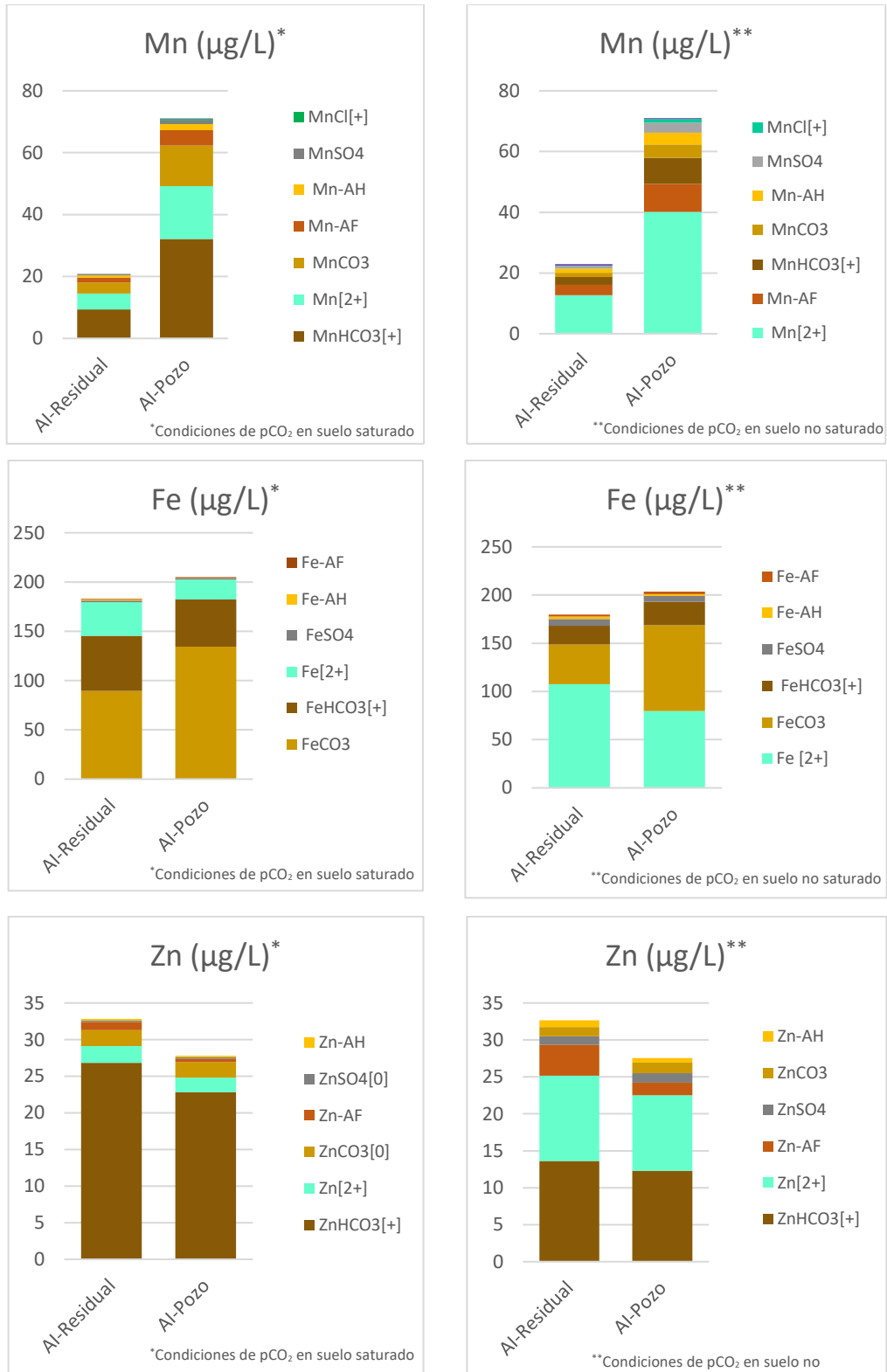


Fig. 21 Especiación obtenida con WHAM para Mn, Fe y Zn en agua intersticial de cultivos irrigados con agua residual y agua de pozo.



**Zinc:** En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos inundados las especies químicas predominantes son en orden de concentración;  $\text{ZnHCO}_3 > \text{Zn}^{2+}$  y  $\text{ZnCO}_3$ , la proporción de Fe en forma **iónica libre es de 7% tanto para AI-Residual como para AI-Pozo**. En condiciones de  $p\text{CO}_2$  típicas de suelos no saturados, hay un aumento considerable de la abundancia del metal en su **forma iónica libre (AI-Residual 35% y AI-Pozo 37% del total)**, y ligeramente de Zn-HA, (Fig. 20).

En general, en la mayoría de los metales la concentración del ion metálico libre es mayor en condiciones de  $p\text{CO}_2=0.01\text{atm}$  (condiciones de suelo no inundado), mientras que en condiciones de  $p\text{CO}_2=0.12\text{atm}$  (condiciones de suelo inundado) las especies carbonatadas son las que predominan.

Como ya se ha mencionado los rangos de Eh y pH ambientales son factores determinantes en la especiación de los componentes que se encuentran en el agua intersticial o solución del suelo. Dado que la base de datos del modelo WHAM 7 no contempla reacciones redox se decidió realizar una revisión bibliográfica de los valores de Eh reportados en el sitio para ser consultados en diagramas de pH-Eh, conocidos como diagramas de Pourbaix los cuales representan áreas de estabilidad de las diversas formas químicas de un elemento en una solución (Husson, 2013). Se sabe que por lo general las fracciones de iones más móviles se producen en un rango inferior de pH y en un potencial redox más bajo. Se puede anticipar que, con el aumento del pH del sustrato del suelo, la solubilidad de la mayoría de los cationes metálicos de la solución del suelo disminuirá (Kabata-Pendias, 2011). Sin embargo, es de notar que los equilibrios de especiación que se toman en cuenta para la construcción de los diagramas de Pourbaix no se contemplan fenómenos de adsorción o complejación con compuestos orgánicos.

Para Kaurichev y Shishova (1967) los suelos pueden clasificarse en 4 tipos de acuerdo a su valor de Eh; suelos aireados con un Eh superior a 400 mV; suelos moderadamente reducidos entre 100 y 400 mV; suelos reducidos entre -100 y 100 mV; y suelos muy reducidos entre -100 y -300 mV. En este sentido, se han reportado valores de potencial redox de los suelos del sitio de estudio que van desde -305 a 790 mV, sin embargo, los valores normales en condiciones de suelo aireado

son de 450mV y disminuyen a valores de 150 mV después del riego cuando el campo permanece inundado (González-Méndez *et al.*, 2017). Por otro lado, Guedrón *et al.* (2014) indican valores de pH ~ 7.5 y Eh <-200 mV en aguas residuales anóxicas entrantes al campo durante el riego.

A continuación (Tabla 3) se resume las especies predominantes de los metales modeladas con WHAM en este estudio, las reportadas por Brookins (1988) de acuerdo a los valores de Eh-pH reportados por González-Méndez *et al.* (2017), y finalmente las modeladas por Visual Minitaq por Sánchez-González (2006).

Tabla 3. Especies metálicas predominantes 1) consultadas en la literatura a determinados valores de pH y Eh en escenario de inundación e insaturadas 2) determinadas en el presente estudio con WHAM en escenario de pCO<sub>2</sub> de suelo inundado y suelo insaturado y 3) determinadas con Visual Minitaq por Sánchez-González (2006) en Leptosoles y Vertisoles del Valle de Mezquital regados con aguas residuales (MOEA=Materia Orgánica Extractable con Agua), en azul resaltadas las especies iónicas).

Metal	Diagramas Eh-pH Suelo inundado	Diagramas Eh-pH Suelo no saturado	WHAM pCO <sub>2</sub> =0.12atm	WHAM pCO <sub>2</sub> =0.01atm	Visual Minitaq (Sánchez-González, 2006)
Cd	CdS Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> CdHCO <sub>3</sub>	Cd <sup>2+</sup> CdCl <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup> Cd-MOEA
Pb	PbS PbCO <sub>3</sub>	PbCO <sub>3</sub>	PbCO <sub>3</sub> Pb-AF	PbCO <sub>3</sub> Pb(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Pb-MOEA PbCO <sub>3</sub>
Co	CoS	Co <sup>2+</sup> CoCO <sub>3</sub>	CoHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> CoCO <sub>3</sub>	CoHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> CoCO <sub>3</sub>	-
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr-AF Cr-AH	Cr-AF Cr-AH	-
Ni	NiS	Ni <sup>2+</sup>	NiHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> NiCO <sub>3</sub> Ni <sup>2+</sup>	NiHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> NiCO <sub>3</sub> Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup> Ni-MOEA
Cu	Cu <sub>2</sub> S CuS	Cu <sub>2</sub> O CuO	CuHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> CuCO <sub>3</sub>	CuHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cu-AF	Cu-MOEA, CuCO <sub>3</sub>
Zn	ZnS Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> ZnCO <sub>3</sub>	ZnHCO <sub>3</sub> Zn <sup>2+</sup>	ZnHCO <sub>3</sub> Zn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup> Zn-MOEA
Mn	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> MnO <sub>2</sub>	MnHCO <sub>3</sub>	Mn <sup>2+</sup>	-
Fe	FeCO <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup>	-

Al hacer una comparación de las especies predominantes calculadas con WHAM vs los diagramas de Pourbaix, se observa que varias especies predominantes coinciden en ambos modelos; en condiciones de inundación coincide la especie **FeCO<sub>3</sub>**, mientras que en condiciones insaturadas coinciden las especies **Cd**, **PbCO<sub>3</sub>**, **CoCO<sub>3</sub>**, **Ni<sup>2+</sup>**, **Zn<sup>2+</sup>** y **Mn<sup>2+</sup>**. Por otro lado, en los resultados reportados por Sánchez-González (2006), son las especies **Cd<sup>2+</sup>**, **Pb-AF** con su análogo Pb-MOEA (dado que las sustancias húmicas determinadas en este estudio forman parte de la materia orgánica del agua intersticial), **Ni<sup>2+</sup>**, **CuCO<sub>3</sub>**, **Cu-AF** con su análogo Cu-MOEA, y **Zn<sup>2+</sup>**. En conclusión, aunque los tres modelos de predicción de especies predominantes, debido al método varían en el resultado, a grandes rasgos se puede identificar que algunas especies son más probables de encontrar en la química de la solución del suelo, y en este caso son en tres principales formas: 1) como especie iónica libre, 2) en forma carbonatada y 3) asociada a la materia orgánica disuelta.

# Análisis Estadístico

## Comparación de medias

Con el fin de comparar los valores de los resultados obtenidos con los **Lisímetros vs Pastas de Saturación**, se hizo una prueba de “t” para muestras independientes, valor de  $p > 0.05$ ,  $n=20$ . En la siguiente tabla (Tabla 4), se muestran los resultados para cada parámetro. En rojo se muestran los resultados que según la prueba de “t” son estadísticamente diferentes. Se observa diferencia estadísticamente significativa entre las técnicas excepto en los parámetros de COD, AH, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Na, Mg y Ca.

Por otro lado, para comparar los resultados obtenidos en el **sitio irrigado con Agua de Pozo (Caxuxí)**, con el **sitio irrigado con agua residual (Talhuellipan)**, también se hizo una prueba de “t” para muestras independientes, valor de  $p > 0.05$ . En rojo se muestran los resultados que según la prueba de “t” son estadísticamente diferentes.

Tabla 4. Resultados de prueba de “t” para muestras independientes de parámetros en muestras de agua obtenida con lisímetros y pastas de saturación.

	Media Lisímetro	Media Pasta Saturada	t	p
C.E.	1.89	1.61	2.14	0.04
pH	7.36	7.52	-2.12	0.04
COD	34.72	36.47	-0.46	0.65
SUVA	2.66	1.83	2.70	0.01
AH	2.31	2.05	1.41	0.17
AF	8.57	5.10	2.52	0.02
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.38	0.76	2.83	0.01
Cl <sup>-</sup>	359.41	250.45	3.58	0.00
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	169.87	199.21	-0.43	0.67
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	201.73	155.93	2.21	0.03
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	6.17	5.37	0.74	0.47
Na <sup>+</sup>	301.78	247.95	1.94	0.06
Mg <sup>2+</sup>	55.63	41.78	1.94	0.06
K <sup>+</sup>	26.36	18.43	3.24	0.00
Ca <sup>2+</sup>	100.35	78.89	2.01	0.05

Tabla 5. Resultados de prueba de “t” para muestras independientes. AR=Agua de Riego, AI=Agua Intersticial, n=número de muestras.

	Media Tlahue	n <sub>Tlahue</sub>	Media. Caxuxí	n <sub>Caxuxí</sub>	t-value	p
COD-AR	22.69	7	0.79	3	4.57	0.00
COD-AI	39.83	14	28.10	6	3.00	0.00
SUVA-AR	1.46	7	0.00	3	5.47	0.00
SUVA-AI	2.06	14	2.90	6	-2.65	0.01
pH-AR	7.31	7	7.61	3	-1.79	0.12
pH-AI	7.37	14	7.65	6	-3.29	0.00
C.E.-AR	1.47	7	2.00	3	-14.74	0.00
C.E.-AI	1.67	14	2.01	6	-2.18	0.04
AH-AR	2.40	7	0.00	3	4.78	0.13
AH-AI	1.95	14	3.60	6	-2.17	0.06
AF-AR	3.86	7	0.00	3	1.92	0.19
AF-AI	6.53	14	7.55	6	-0.64	0.53

## Correlaciones

Los valores encontrados de **metal iónico libre en agua intersticial** y **metal en raíz** de todos los cultivos muestreados fueron normalizados con el fin de que fueran comparables dada la diferencia entre órdenes de magnitud y unidades, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$z = \frac{X - \mu}{\sigma}$$

Donde:

Z= Valor Normalizado

X=Valor

$\mu$  = Media Aritmética

$\sigma$  = Desviación Estándar

Posteriormente se realizó una prueba no paramétrica de correlación de Spearman entre la concentración del metal iónico libre (**M<sup>n+</sup>**) y la concentración en raíz de la planta (**M Raíz**), con  $p=0.05$ ,  $n=26$ . Los resultados indican correlación positiva sólo para Cr, Cu y Pb (Tabla 6).

Tabla 6. Valores de P en la prueba de correlación de Spearman entre concentración del metal en forma iónica libre y metal en raíz.

Metal	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	Cd	Co	Fe	Mn
Iónico/Raíz	<b>0.66</b>	<b>0.75</b>	<b>0.51</b>	-0.1	-0.17	0.23	-0.27	0.24	-0.31

Hay que recordar que el coeficiente de correlación determina el grado de asociación lineal entre dos variables, sin establecer *a priori* ninguna direccionalidad en la relación entre ambas variables. Este estadístico junto con la regresión lineal son los dos métodos más usados para predecir valores de variables continuas debido a su fácil interpretación, pero en muchas situaciones los supuestos para aplicar el modelo no se cumplen y forzar el estadístico podría llevar a conclusiones erróneas. Dada la naturaleza de los datos obtenidos ( $n \leq 20$ , datos por debajo del límite de detección, diferentes  $n$  entre grupos a comparar, i.e. cantidad de cultivos irrigados con agua de pozo vs agua residual muestreados), resulta difícil concluir una efectiva asociación entre las variables. Por lo tanto, se optó por implementar otra prueba estadística que ayuda a elucidar la naturaleza de los datos. Los árboles de regresión son una alternativa que no requiere supuestos

sobre los datos a analizar y es un método de fácil interpretación de los resultados (Sepulveda y Correa, 2013). Dicho estadístico se emplea para asignar sujetos a las clases de una variable dependiente a partir de sus mediciones en uno o más predictores, produce jerarquías de cortes que se construyen a partir de los predictores, de modo que se maximice cierto criterio de asociación con la variable de respuesta. Cada cortadura da lugar a una partición de los puntos en 2 grupos. Dichos puntos de corte ayudan a predecir o explicar variables dependientes discretas y constituyen, por la interpretación inmediata de sus resultados y por su condición "no paramétrica", una opción favorable. En resumen, se emplearon árboles de regresión para obtener sitios de corte en los cuales se indica el punto a partir del cual los datos se distribuyen de forma diferente (línea negra), como se pueden observar en las gráficas de la figura 27.

Los resultados indican que hay más de un patrón en dichas correlaciones, es decir los puntos que están por debajo de la línea de corte presentan un grado de correlación diferente a los que se sitúan por encima de ella.

- Se observa que para Cu, Pb y Cd la mayoría de puntos pertenecientes al sitio irrigado con agua de pozo (Caxuxí) se encuentran por debajo del punto de corte, y parecen seguir una pendiente diferente, esta situación es más notoria en el caso de Cd en el que a diferentes concentraciones del metal iónico libre dadas la concentración en raíz se mantiene en el mismo rango.
- Por el contrario, para el Ni la concentración del metal iónico libre es poco variable, sin embargo, en la mayoría de los casos presenta un amplio rango de concentración en raíz, tanto para Caxuxí como Tlahuelilpan. En este metal el punto de corte no divide los sitios, ni se observan tendencias diferentes. Esto podría deberse a la diferente sensibilidad y grado de absorción de metales entre las especies de plantas muestreadas.
- En los demás metales es difícil establecer una relación clara diferenciando las muestras entre los sitios, quizás también es necesario hacer un estudio más robusto contemplando más repeticiones por especie de cultivo, debido al diferente comportamiento que presentan entre ellos.

- Parece haber una mayor tendencia a correlacionarse positivamente el metal iónico y metal en raíz en Tlahuelilpan (puntos azules).

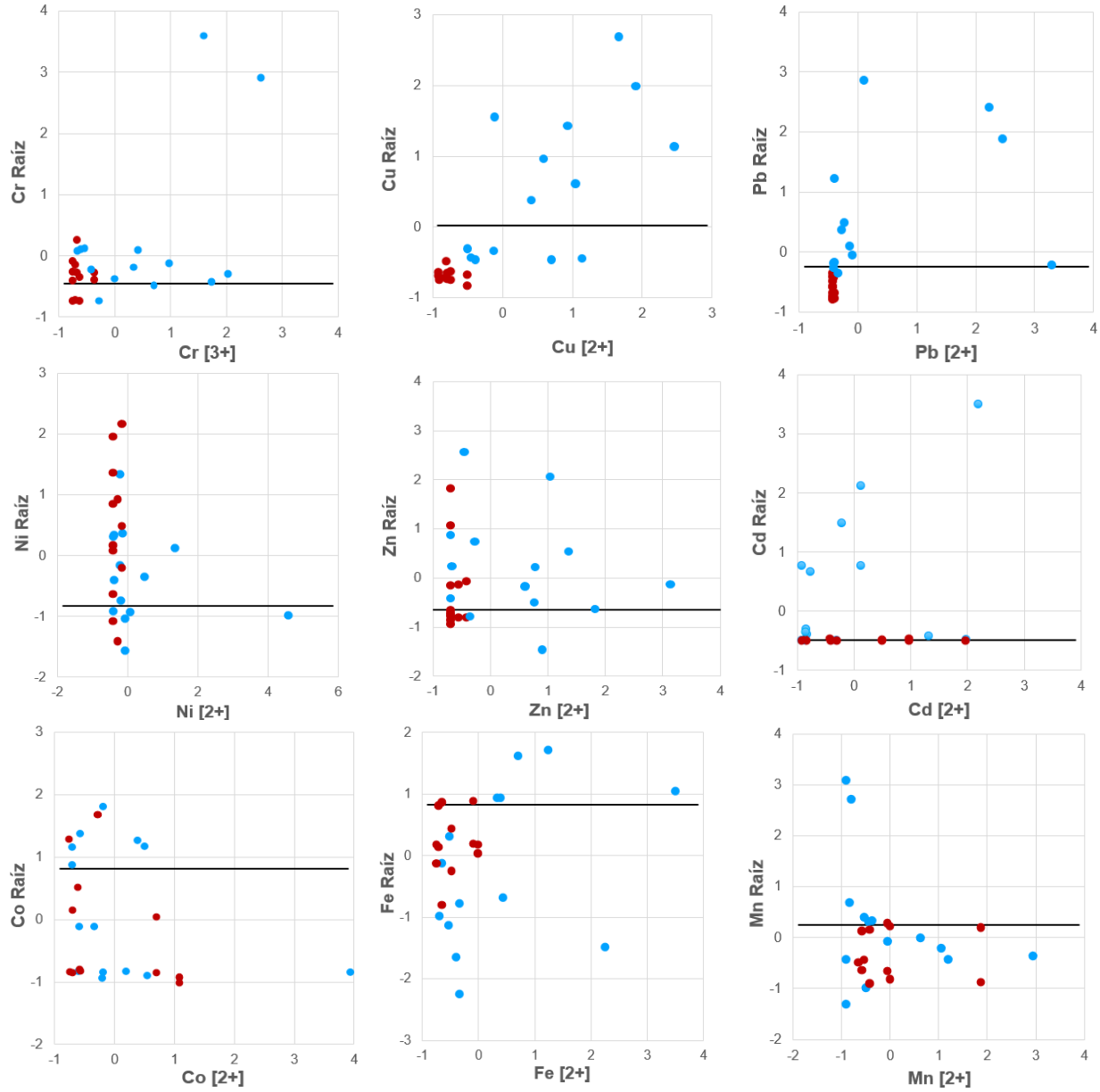


Fig. 22 Gráficas de concentración del metal iónico libre vs metal en raíz. La línea horizontal negra indica el punto de corte generado con los árboles de regresión.

# Discusión

Las características generales del suelo de Tlahuelilpan son consistentes con lo reportado por Siebe, (1994): textura arcillosa, pH de neutro a ligeramente alcalino, capacidades de intercambio catiónico (CIC) de media a alta y contenidos de materia orgánica media entre 3.6 - 4.4%. Mientras que en suelos estudiados en Caxuxí Siebe (1994) reportó tipo de suelo Leptosol, pH del suelo moderadamente alcalino  $\approx 8.14$ . Así mismo, Cajuste *et al.* 1991, reportan texturas arcillo-limosas, pH 7.4- 7.7, 8-10 % de M.O. y 1.7 - 2.7% de  $\text{CaCO}_3$  en los alrededores de Tlahuelilpan (Tlaminulpa) y más al norte del valle, en los alrededores de Caxuxí (Xochitlan y Arenal) textura franco arenosa, pH 7.9 - 8.5, 1 – 4 % M.O. y 1 -5% de  $\text{CaCO}_3$ .

En agua intersticial se esperaba una mayor diferencia de **contenido de COD** entre los dos sitios, sin embargo, los resultados indican que en ambos sitios la concentración de COD es relativamente similar, por lo tanto, se infiere que la M.O. del sitio irrigado con agua de pozo proviene del reciclaje de los desechos de las plantas. Este hecho se relaciona con los valores de **SUVA<sub>254</sub>** que reflejan un mayor grado aromaticidad. Por otro lado, el sitio irrigado con aguas residuales, el carbono orgánico disuelto (menos aromático de acuerdo a los valores de SUVA<sub>254</sub>) cuya estructura es más alifática (por ejemplo, carbohidratos, ácidos grasos, etc.), es derivada de desechos orgánicos antropogénicos. Se ha documentado que los microorganismos del suelo al no estar limitados por el contenido de carbono o nitrógeno en las parcelas irrigadas de aguas residuales (Hernández-Martínez *et al.*, 2016; Sánchez-González *et al.*, 2017), no necesitan metabolizar las moléculas complejas de lignina.

Con respecto a las **sustancias húmicas** en ambos sitios, se observa una mayor proporción de éstas en el agua intersticial del sitio irrigado con agua de pozo. La clave de esta diferencia podría estar en la proporción de los ácidos húmicos, ya que los AH en el agua intersticial del sitio irrigado con agua residual es menor. Schellekens *et al.* (2017) indican que, a consecuencia de la carga negativa más alta y el tamaño más pequeño, los ácidos fúlvicos tienen una mejor solubilidad en agua, esto



podría estar relacionado a que en las muestras de agua intersticial su concentración sea mayor respecto a la de los ácidos húmicos. También estos autores señalan que debido a la ubicación de los grupos carboxilo y fenólico de los ácidos fúlvicos, su estructura es más aromática respecto a los AH, nuevamente es posible que esto sea debido a que la microbiota del suelo primero degrade los compuestos de estructura menos aromática (i.e. ácidos húmicos).

La composición iónica del **agua de riego de pozo**, pH ligeramente alcalino, y C.E. más elevada es característica del agua subterránea, esta agua tiene su origen en la infiltración del agua superficial, lo cual hace que varíe su composición química, enriqueciéndose de especies inorgánicas y empobreciéndose de materia orgánica. Por otro lado, el **agua residual del canal de riego** tiene menor concentración de iones y cationes mayoritarios, C.E. menor y pH más neutro. De acuerdo a lo reportado por Gutiérrez *et al.* (1995) la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  ha aumentado y disminuido la de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

En relación a los **metales totales en el agua de riego de pozo** sólo se detectaron concentraciones de Fe, Cu y Cr, esto podría ser debido al tipo de material parental conformado de rocas volcánicas; brechas, tobas, derrames riolíticos y basálticos, así como intrusiones de caliza del cretácico (Hernández *et al.*, 1994), que se encuentran en contacto con el acuífero. La **concentración de metales totales en agua de riego del canal** con agua residual presentó concentraciones más altas de todos los metales (a excepción de Cr cuya concentración fue más alta en el agua de pozo), siendo los más abundantes Fe, Mn, Cu, Ni y Zn. Otros autores han reportado un amplio rango de concentraciones de metales en agua residual de canal de riego (Tabla 7), sin embargo, estas diferencias podrían deberse al método analítico y la ubicación de los sitios de muestreo ya que se ha reportado la existencia de parcelas con diferente cantidad de años siendo regadas con aguas residuales (de 5 a 100 años), por lo que la concentración acumulada en suelos varía.

Por otro lado, en relación a los **metales totales en agua intersticial**, en ambos sitios se encontraron presencia de todos los metales analizados, a excepción de Pb y Ni que únicamente estuvieron presentes en los sitios irrigados con agua residual. Al comparar los niveles de

concentraciones encontrados de cada metal se observa que para Mn, Zn, Cd y Co las concentraciones son mayores en agua intersticial de cultivos con agua de pozo, mientras que Fe, Cu, Cr, Pb y Ni fueron mayores en agua intersticial de cultivos con agua residual.

Los datos de **metales en tejido vegetal** muestran que el tipo de planta influye en la absorción de metales en ambos sitios (parcelas irrigadas con agua de pozo y agua residual). Los cultivos de pasto absorben más Ni, Co, Fe, Cr y Mn (habiendo una mayor acumulación de éstos en la raíz). Por otro lado, las concentraciones de Cu, Co, Cd y Pb en alfalfa fueron menores a los otros cultivos. Varios autores (Yolly *et al.*, 2013, Mireles *et al.*, 2004), reportan un amplio rango de concentraciones de los metales entre las diferentes variedades de plantas estudiadas, lo que refleja una diferencia en las capacidades de absorción y su posterior translocación a la parte aérea. Al respecto, la variaciones por especie de cultivo podrían estar relacionadas al tipo de raíz, por ejemplo, la raíz del pasto es fibrosa y fasciculada, la cual crece sobre los estratos superiores del suelo, logrando así cubrir más extensión que profundidad en el suelo, además tiene una mayor superficie de contacto con el medio lo cual facilita la absorción de nutrientes y oligoelementos presentes en la solución del suelo, por otro lado, el tipo de raíz de la alfalfa es pivotante y axonomorfa la cual, aunque puede llegar a mayores profundidades del suelo, es pequeña y gruesa, su área de contacto con el medio es mucho menor (Fig. 23).

En la tabla 7 se observan las concentraciones reportadas por diversos autores en el mismo sitio de estudio, hay una cierta similitud entre los resultados y una aparente tendencia a incrementar la concentración en tejido vegetal con el tiempo (las plantas estudiadas más reciente presentan una mayor concentración del metal).



Fig. 23 Tipos de raíz (izquierda raíz de alfalfa pivotante, centro raíz pasto fasciculada fibrosa, derecha raíz maíz fasciculada).

Por otro lado, en lo que respecta a la toxicidad de metales en las mismas especies que se analizaron en el presente estudio, se han reportado reducción en la germinación y tamaño de brote en *Mendicago sativa* (alfalfa) expuestas a concentraciones de 10 ppm de Cr, Cd y 20 ppm de Cu, Ni, en el medio; mientras que, a 40 ppm de Cd, Cu, Cr y Ni provocaron mortalidad en pocos días. Por otro lado, parece que las alfalfas son tolerantes al Zn incluso en altas concentraciones (Peralta *et al.*, 2001, Aydinalp *et al.*, 2009). Así mismo, en ensayos con Cd se reportan severos efectos tóxicos como disminución en la tasa de crecimiento, producción de clorofila y liberación de oxígeno en maíz (*Zea mays*) a concentraciones de 28 ppm (Nicoletta *et al.*, 1993), mientras que Ivanov *et al.*, (2003), clasifican algunos metales entres clases de toxicidad para maíz: Alta (Cu, Tl y Ag), Moderada (Cd y Hg) y Baja (Pb, Co, Zn).

Tabla 7. Valores mínimos y máximos de metales en tejido vegetal (mg/kg) de cultivos irrigados con aguas residuales y con agua de pozo encontrados en este estudio comparados con otros autores

	Cultivo	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	Mn	Zn	Co	Fe	Autores	
IRRIGADOS CON AGUAS RESIDUALES	Pasto Raíz	1.6 - 2.1	2.4 - 3.3	22.5 - 26.8	6.4 - 8.3	2.9 - 3.1	77.5 - 83.4	67.9 - 74.5	2.9 - 3.1	948 - 1081	Presente Estudio	
	Pasto P.A.	<LD	0.8 - 0.9	4 - 5.1	2.9 - 4.2	0.2 - 0.4	63 - 78.1	51.2 - 54.5	0.2 - 0.4	386 - 462	"	
	Alfalfa Raíz	0.01 - 0.16	0.3 - 0.7	3.2 - 5.4	4.7 - 8.4	9.8 - 11.5	26.7 - 39	23.3 - 45	0.2 - 0.3	600 - 1065	"	
	Alfalfa P.A.	0.05 - 0.15	0.1 - 0.3	0.9 - 1.7	3.5 - 11.4	8.5 - 10.9	47.3 - 63.9	44.2 - 70.4	0.01 - 0.2	457 - 678	"	
	Maíz Raíz	0.9 - 1	0.5 - 2.9	1.6 - 3.7	3.3 - 11	19.1 - 44.8	12.5 - 44.8	57 - 137.4	1.3 - 3.6	284 - 580	"	
	Maíz P.A.	0.2 - 1.3	0.3 - 0.6	0.4 - 3.6	0.7 - 3.4	11.4 - 35.4	24.7 - 61.9	95.7 - 235	0.1 - 0.3	171 - 393	"	
	Alfalfa	0.01 - 0.08	0.01 - 0.40	-	-	-	-	-	-	-	-	Lara-Viveros 2015
	Maíz	0.01 - 0.06	0.19 - 0.30	-	-	-	-	-	-	-	-	"
	Alfalfa	-	2.40	0.03	-	-	-	-	-	-	-	Guedrón, 2014
	Alfalfa	0.02-0.23	0.02-0.26	-	-	3.5-8.3	24-60	13-31	-	60-140	-	Cayetano Salazar, 2012
	Alfalfa	0.7 - 2.3	1.2 - 5.7	-	3.8 - 7.2	-	-	-	-	-	-	Vázquez-Alarcón <i>et al.</i> , 2001
	Maíz	0.55	3.60	-	4.91	-	-	-	-	-	-	"
	Alfalfa	0.05 - 0.2	0.2 - 0.35	1.3-3.4	-	2.2 - 8.2	-	25 - 34	-	-	-	Siebe 1994
	Alfalfa	0.02-0.2	0.1-0.42	-	-	1-16	-	14-45	-	-	-	Siebe, 1995
Alfalfa Raíz	0.6	8.00	1.50	5.70	9.90	21.00	89.00	26.5	-	-	Cajuste <i>et al.</i> , 1991	
Alfalfa P.A.	0.4	14.50	4.00	11.90	12.40	44.80	96.00	29	-	-	"	
IRRIGADOS CON AGUA DE POZO	Pasto Raíz	0.00 - 0.02	0.1 - 0.4	2.0 - 6.2	4.6 - 13.2	0.1 - 0.4	35.3 - 40.3	27.6-112.3	0.1 - 3.8	771 - 915	Presente Estudio	
	Pasto P.A.	0.00 - 0.02	LD - 0.04	0.4 - 1.7	4.7 - 12.8	0.00 - 0.04	56.7 - 128	38.9 - 55.3	0.2 - 0.9	256 - 445	"	
	Alfalfa Raíz	0.00 - 0.01	0.01 - 0.1	0.1 - 2.9	1.3 - 9.7	6.7 - 9.6	18.6 - 26.3	18.1 - 25.4	0.07 - 0.33	312 - 773	"	
	Alfalfa P.A.	0.01 - 0.05	0.00 - 0.07	0.6 - 1.3	1.3 - 12.4	1.3 - 12.4	29.7 - 41.7	34.5 - 54.1	0.06 - 0.1	311 - 590	"	
	Alfalfa	0.02 - 0.05	0.1 - 0.22	0.5 - 2.5	-	2.5 - 11	-	15.2 - 30	-	-	-	Siebe 1994
	Alfalfa Raíz	0.7	2.60	2.60	-	7.40	24.40	56.00	20	-	-	Cajuste <i>et al.</i> , 1991
	Alfalfa P.A.	0.4	3.50	3.50	3.70	9.60	35.30	99.00	23	-	-	"

Kabata-Pendias (2011) reporta que los metales que preferentemente son absorbidos de forma pasiva por las plantas son Cd, Pb y Cr, mientras que los demás metales analizados son absorbidos preferentemente de forma activa. Sin embargo, los valores de FT calculados indican que hubo translocación de Cd en el cultivo de alfalfa con agua residual y de Pb en cultivo de alfalfa con agua de pozo, a pesar de que en el agua intersticial del sitio irrigado con agua de pozo las concentraciones de Pb estuvieran debajo o cercanas al límite de detección (0.01 µg/L). Esto podría deberse a una contaminación de la muestra en el proceso de análisis ya que las concentraciones encontradas en tejido vegetal son bajas (de 0.02 a 0.07 mg/kg). Por otra parte, el FT calculado para Cr el metal es mayoritariamente retenido en la raíz, Zayed *et al.* (1998) describen que el Cr<sup>3+</sup> es más propenso a enlazarse en las paredes celulares de las raíces, lo cual confirma que su absorción en la planta sucede de forma pasiva. También se observa que hay un mayor número de casos de translocación de metales esenciales hacia la parte aérea de la planta, siendo el **Mn y Zn** los metales cuya mayor concentración se encontró en la parte aérea de los cultivos (a excepción del cultivo de pasto irrigado con agua residual, pues los valores de FT calculados no indican traslocación para ninguno de los metales).

De acuerdo con la especiación obtenida con WHAM en los dos escenarios (suelo inundado y suelo insaturado) la **concentración del metal en forma iónica disponible aumenta considerablemente en condiciones insaturadas**. En este escenario, los metales cuya proporción del metal en forma iónica libre (**considerada biodisponible**) es mayor al 20% de la concentración total son **Cd, Co, Ni, Mn, Fe y Zn**, mientras que el **Pb, Cr, Cu** se encuentran predominantemente presentes como especies carbonatadas o asociadas a las sustancias húmicas (**considerada no biodisponible**).

Los resultados del análisis de correlación de Spearman entre la concentración del metal en forma iónica libre en agua intersticial con el metal en raíz, indican una **correlación positiva** para los metales **Cr, Cu, y Pb**. Por otro lado, con el análisis de árboles de regresión fue posible elucidar un diferente comportamiento entre sitios más evidentemente para Cd, Cu, Pb y Cr. Para los demás metales no es tan claro, lo cual podría deberse a que también influye en gran medida la especie de planta, sin embargo, no se cuentan con las suficientes muestras de cada especie para

esclarecer dicha diferencia. No obstante, los resultados obtenidos para Cr, Cu, Pb y Cd reflejan que las condiciones en las que se encuentra la rizósfera (M.O., pH, concentración de metales, presencia de aniones y cationes) las cuales son diferentes entre las muestras obtenidas en Caxuxí y Tlahuelilpan, marcan un diferente comportamiento en la absorción de metales pesados en las plantas.

Tabla 10. Resumen de resultados de concentración de metales totales en agua intersticial, % metal iónico libre y concentración en tejido vegetal en los dos sitios de muestreo. Valores marcados en verde indican una mayor concentración del metal en raíz, valores en café indican mayor concentración del metal en parte aérea. \*Valor=Prom.[Raíz] + Prom.[Parte Aérea].

		Metales No Esenciales				Metales Esenciales				
		Cd	Pb	Cr	Ni	Co	Cu	Zn	Mn	Fe
Cultivos irrigados con agua de pozo	Agua Riego (ug/L)	<LD	<LD	8.99	<LD	<LD	7.67	<LD	<LD	115.5
	D.E.			(± 0.46)			(± 2.52)			(± 12.02)
	Agua Int. (ug/L)	0.21	<LD	1.18	<LD	2.56	40.88	31.5	33.57	161.67
	D.E.	(± 0.14)		(± 0.52)		(± 1.91)	(± 10.32)	(± 7.22)	(± 2.57)	(± 48.71)
	% Ion libre	53	<1	<1	21	28	<1	35	55	59
	Alfalfa* (mg/kg)	0.03	0.07	2.64	16.51	0.32	15.64	69.68	57.39	1040.77
Pasto* (mg/kg)	0.02	0.29	3.61	19.39	2.92	15.53	108.42	116.5	1224.37	
Cultivos irrigados con agua residual	Agua Riego (ug/L)	0.06	0.27	3.09	22.35	0.23	12.48	12.48	107.82	150.93
	D.E.	(± 0.02)	(± 0.11)	(± 1.64)	(± 9.65)	(± 0.10)	(± 7.59)	(± 5.89)	(± 8.72)	(± 32.53)
	Agua Int. (ug/L)	0.14	0.62	3.14	33.28	1.2	71.00	33.33	33.75	185.71
	D.E.	(± 0.01)	(± 0.24)	(± 1.75)	(±10.89)	(± 0.82)	(± 26.25)	(± 19.72)	(± 18.09)	(± 31.97)
	% Ion libre	49	<1	<1	10	26	<1	37	57	39
	Alfalfa* (mg/kg)	0.17	0.68	6.08	15.47	0.42	20.31	92.76	91.65	1406.22
Pasto* (mg/kg)	1.87	3.72	9.66	10.91	3.28	41.00	124.02	150.99	1439.29	
Maíz* (mg/kg)	1.69	1.79	3.61	7.62	2.65	41.92	214.05	78.18	706.88	

Finalmente, en la siguiente tabla 10 se muestra a modo de resumen los resultados obtenidos de concentración de metales en agua intersticial, el % del metal en forma iónica libre, concentración en planta y factor de traslocación. Se aprecia una amplia variedad en el comportamiento para cada metal en las diferentes especies. Sin embargo, podemos resaltar la capacidad de la alfalfa por translocar Cd y Ni (metales no esenciales) a la parte aérea.

## Límites permisibles

### Agua de riego

Los valores reportados en agua de riego no rebasan la NOM-001-SEMARNAT-1996 que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas y bienes nacionales, ni de los lineamientos de calidad del agua para uso en riego agrícola de la Ley Federal de Derechos, (2016). Así mismo se muestra en la siguiente tabla (Tabla 8) una comparación de las concentraciones máximas recomendadas de metales pesados en el agua de riego con respecto a normatividad internacional.

Tabla 8. Concentración de metales reportada en canales con agua residual y su comparación con normatividad vigente ( $\mu\text{g/L}$ ).

	Cd	Cr	Pb	Co	Ni	Zn	Mn	Cu	Fe
Presente estudio	0.06	3.09	0.27	0.23	22.3 5	29.25	107.82	12.48	150.93
Guedrón <i>et al.</i> 2014	-	4	160	-	-	-	-	-	220
Herre <i>et al.</i> 2004	2.1	-	-	-	-	-	-	109	-
Vázquez <i>et al.</i> 2001	11- 106	-	40- 124	-	44- 96	-	-	-	-
Downs <i>et al.</i> 2000	-	-	-	-	22	77	140	20	325
Siebe 1994	5	90	100	-	-	370	-	120	-
Caujste <i>et al.</i> 1991	5	112	68	44	86	18	323	117	-
LFD, 2016	10	100	500	NR	200	2000	200	200	5000
NOM-001-SEMARNAT- 1996	200	1000	500	NR	2000	10000	NR	4000	NR
FAO, 2006; EPA, 2012	10	100	5000	50	200	2000	200	200	5000
Italia Decreto, 2003	5	500	100	50	200	500	200	200	2000
Egipto Decreto, 2013	1	10	10	-	20	10	10	10	500

## Tejido vegetal

No se cuentan con límites permisibles nacionales de metales en cultivos así que los datos obtenidos se contrastaron con valores fitotóxicos reportados por Chaney (1983), Kabata-Pendias (2011) así como estándares internacionales de valores máximos permisibles en vegetales (Codex Alimentarius Commission 1991, 2001, 2007, ASTDR 1994, China Food Hygiene Standard, 1994).

Tabla 9. Valores máximos y mínimos en tejido vegetal en este estudio (tanto en Caxuxí como Tlahuelilpan), comparados con valores fitotóxicos reportados en la literatura y normatividad internacional.

	<i>Valores mín. y máx. en tejido vegetal presente estudio [mg/kg]</i>		<i>Valores fitotóxicos Chaney, 1983 [mg/kg]</i>	<i>Valores fitotóxicos Kabata-Pendias, 2011 [mg/kg]</i>	<i>Límites de estándares internacionales [mg/kg]</i>
<i>Cd</i>	<b>0.003</b>	<b>5.7</b>	5-700	5-30	0.1 <sup>b</sup> , 0.3 <sup>c</sup> , 5 <sup>a</sup>
<i>Pb</i>	<b>0.006</b>	<b>3.27</b>	NR	30-300	0.2 <sup>g</sup> , 0.3 <sup>b</sup>
<i>Co</i>	<b>0.013</b>	<b>3.78</b>	25-100	15-50	0.05-0.1 <sup>f</sup>
<i>Cr</i>	<b>0.11</b>	<b>26.83</b>	20	5-30	2.3 <sup>b</sup>
<i>Ni</i>	<b>1.16</b>	<b>13.25</b>	50-100	10-100	1.5 <sup>a</sup>
<i>Cu</i>	<b>5.95</b>	<b>44.81</b>	25-40	20-100	40 <sup>d</sup>
<i>Zn</i>	<b>18.13</b>	<b>137</b>	500-1500	100-400	60 <sup>e</sup>
<i>Mn</i>	<b>12.46</b>	<b>128.36</b>	400-2000	400-1000	500 <sup>b</sup>
<i>Fe</i>	<b>170.94</b>	<b>1081.68</b>	NR	50-500	425 <sup>b</sup>

a) Codex Alimentarius Commission. Joint FAO/WHO, 2007 & Indian Standard Awashthi;

b) Codex Alimentarius Commission, Joint FAO/WHO, 2001 & Codex Alimentarius Commission, 1994);

c) European Union (EU), 2006;

d) FAO/WHO, Codex General Standard for Contamination and Toxin in Foods, 1996);

e) Codex Alimentarius commission, WHO, 1991);

f) Agency for Toxic Substance Disease Registry (ATSDR, 1994);

g) China Food Hygiene Standard, 1994.

Se observa que, para Cd, Cr, Ni, Cu, Zn y Fe los valores reportados en este estudio se encuentran dentro de los valores fitotóxicos, mientras que comparados con la normatividad internacional todos están por encima del límite permisible. Esto representa un alto riesgo tanto para los cultivos como para los consumidores directos es decir la población local ya que no se está asegurando una adecuada regulación en ámbito alimentario.



Aunque algunos metales pesados tienen funciones biológicas cruciales en plantas y animales, a veces su coordinación química y sus propiedades de oxidación-reducción les han proporcionado un beneficio adicional para que puedan escapar de los mecanismos de control de los organismos. Estos metales se unen a proteínas impidiendo que los nutrientes no ocupen sus sitios de unión naturales, lo que causa un mal funcionamiento de las células y, en última instancia, toxicidad. Se ha documentado que el deterioro oxidativo de las macromoléculas biológicas se debe principalmente a la unión de metales pesados al ADN y las proteínas nucleares (Singh y Kalamdhad, 2011).

Dentro de los efectos fitotóxicos para los cultivos derivados de la exposición a altas concentraciones de metales resultan en clorosis, crecimiento débil de las plantas, reducción del rendimiento, absorción reducida de nutrientes, trastornos en el metabolismo de las plantas e inclusive la muerte pues éstos tienen la capacidad de inhibir enzimas citoplasmáticas y causar daño a las estructuras celulares debido al estrés oxidativo (Chibuike y Obiora, 2014).

Mientras que los efectos a la salud humana por intoxicación con metales pesados pueden dañar el funcionamiento del cerebro, pulmones, riñones, hígado, la composición de la sangre y otros órganos importantes. De hecho, la exposición a largo plazo puede conducir a procesos degenerativos físicos, musculares y neurológicos progresivos que imitan enfermedades como la esclerosis múltiple, la enfermedad de Parkinson, la enfermedad de Alzheimer y la distrofia muscular, e inclusive causar cáncer. Es por este motivo que no se debe tomar a la ligera el incumplimiento de la regulación ambiental para estos contaminantes, ya que el nivel de toxicidad de algunos metales pesados puede estar justo por encima de las concentraciones de fondo que están presentes de forma natural en el medio ambiente (Jaishankar *et al.*, 2014).

Debido a la falta de evidencia clara sobre el grado de exposición de estos contaminantes a la población se recomienda contemplar en futuros estudios el uso de índices de riesgo como lo son el Factor de Transferencia (TF), la Ingesta Diaria de Metales (DIM), el Índice de Riesgo para la Salud (HRI) o el Cociente de Salud (HQ) (Liu *et al.*, 2005; Khan *et al.*, 2008), que incluyen la cantidad de ingesta de alimentos con contenido de metales pesados, útiles para la evaluación del riesgo a la salud de las poblaciones humanas y animales locales.

# Conclusiones

1. Las características generales del suelo, así como parámetros de COD y su grado de aromaticidad, pH, proporción de AH y AH, concentración de aniones y cationes mayoritarios, C.E. y concentración de metales totales en agua de riego y agua intersticial indican diferencias estadísticas entre los parámetros evaluados de los sitios muestreados (Caxuxí y Tlahuelilpan) como se muestra en la siguiente tabla:

Tlahuelilpan (agua residual)	Caxuxí (agua de pozo)
<p>Suelo:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Textura arcillosa</li> <li>- contenido de M.O. media-alta</li> <li>- libre de carbonatos.</li> </ul>	<p>Suelo:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Textura franco-arcillo-arenosa</li> <li>- contenido de M.O. media</li> <li>- presencia de carbonatos.</li> </ul>
<p>Agua de Riego:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- [COD] medio y baja aromaticidad,</li> <li>- [SH] alta, especialmente AF</li> <li>- pH neutro, baja C.E., menor proporción de iones</li> <li>- Iones mayoritarios: <math>\text{HCO}_3^- &gt; \text{Na}^+ &gt; \text{Cl}^- &gt; \text{SO}_4^{2-} &gt; \text{NH}_4^+</math></li> <li>- Presencia de todos los metales</li> </ul>	<p>Agua de Riego:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- [COD] muy bajo</li> <li>- [SH] por debajo de LD</li> <li>- pH ligeramente alcalino, alta C.E. mayor proporción de iones</li> <li>- Iones mayoritarios: <math>\text{Na}^+ &gt; \text{Cl}^- &gt; \text{HCO}_3^- &gt; \text{SO}_4^{2-} &gt; \text{Mg}^{2+}</math></li> <li>- Presencia de <b>Fe, Cr y Cu</b></li> </ul>
<p>Agua Intersticial:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- [COD] alto y baja aromaticidad.</li> <li>- [SH] bajo</li> <li>- pH neutro, C.E. baja, menor proporción iones</li> <li>- Iones mayoritarios <math>\text{Na}^+ &gt; \text{Cl}^- &gt; \text{HCO}_3^- &gt; \text{SO}_4^{2-} &gt; \text{Ca}^{2+}</math></li> <li>- Mayor concentración de <b>Fe, Cu, Zn, Ni, Cr y Pb</b></li> </ul>	<p>Agua Intersticial:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- [COD] medio y alta aromaticidad.</li> <li>- [SH] alto, específicamente de AH.</li> <li>- pH ligeramente alcalino, C.E. alta mayor carga de aniones y cationes.</li> <li>- Iones mayoritarios <math>\text{Cl}^- &gt; \text{Na}^+ &gt; \text{SO}_4^{2-} &gt; \text{Mg}^{2+} &gt; \text{HCO}_3^-</math></li> <li>- Mayor concentración de <b>Mn, Co y Cd</b></li> </ul>

2. Los valores de los parámetros en agua intersticial de las muestras obtenidas con pastas de saturación difirieron de los lisímetros. En la mayoría de los casos la concentración de los analitos en las muestras obtenidas con los lisímetros en campo fue mayor (en relación 2:1) a las muestras obtenidas con pastas de saturación. En conclusión, el agua intersticial

extraída con las pastas de saturación da una aproximación a los valores en campo, sin embargo, es más fidedigna la información obtenida con los lisímetros.

3. Con valores experimentales se calculó la especiación de cada metal por medio del modelo matemático WHAM en un escenario de  $p\text{CO}_2$  en condiciones inundadas y condiciones donde no hay saturación del suelo con agua. De acuerdo a los resultados la concentración del metal iónico libre incrementa en condiciones insaturadas, mientras que en condiciones de inundación el metal abunda en su forma carbonatada. Por otro lado, el porcentaje del metal en forma iónica libre es ligeramente mayor en el agua intersticial de los cultivos irrigados con agua de pozo, es decir, en este sitio es más abundante la forma biodisponible del metal. Por lo tanto, la primera hipótesis “Mayores aportes de materia orgánica y aniones provenientes del agua de riego llevarán a menores concentraciones de metal en su forma iónica libre” se cumplió para los metales Cd, Co, Mn y Zn cuya concentración del metal iónico libre es mayor en las muestras obtenidas de parcelas irrigadas con agua de pozo y que la concentración de COD (proxi de la cantidad de materia orgánica disuelta) es menor que en parcelas con agua residual.
4. Se determinó la concentración de metales totales en tejido vegetal de los dos sitios de muestreo. Las concentraciones encontradas en tejido vegetal de los cultivos de Caxuxí (irrigados con agua de pozo) son menores o similares a las de Tlahuelilpan (irrigados con aguas residuales).
5. De acuerdo a los valores de Factor de Translocación calculados con las concentraciones de metales en tejido vegetal, hay mayor retención de metales no esenciales (Cd, Pb, Cr y Ni) en la raíz, y mayor translocación en parte aérea de la planta de metales esenciales (Co, Cu, Zn, Mn y Fe). Por lo tanto, la tercera hipótesis “la absorción de metales no esenciales será por equilibrio entre la raíz y el agua intersticial, es decir, se esperan encontrar mayores concentraciones de éstos en la raíz que en el resto de la planta”, se cumple para la mayoría de los metales en la mayoría de los cultivos de acuerdo a los valores de FT

calculados (excepto Ni y Cd en los cultivos de alfalfa que muestra traslocación del metal a la parte aérea de la planta).

6. Además, los resultados apuntan a que la movilización del metal dentro de la planta varía entre especies y entre sitios, es decir, para la misma especie hay diferencias en la traslocación de metales concluyendo que las muestras provenientes de sitios irrigados con agua residual retienen mayormente los metales en la raíz, mientras que aquellos irrigados con agua de pozo muestran una mayor traslocación a la parte aérea.
7. El análisis de correlación de Spearman entre la concentración del metal iónico libre obtenido con WHAM y la concentración de metal en raíz solo indicó una correlación positiva para los metales Cr, Cu y Pb. Por lo tanto, la segunda hipótesis “la absorción del metal hacia la planta será proporcional a la concentración del metal iónico en agua intersticial (i.e., el sitio con mayor concentración de metal iónico tendrá una mayor incorporación de metales a la planta)” se cumplió solo para tres de los nueve metales analizados.
8. Se observaron diferentes patrones de relación entre las variables estudiadas por sitios y presuntamente por especie de planta, sin embargo, no es posible con los datos obtenidos concluir en una diferencia estadística entre especies.
9. Los valores de concentración de metales pesados en aguas residuales no rebasan la normatividad mexicana mencionada (LFD, 2016; NOM-001-SEMARNAT-1996).
10. Los valores de Cd, Cr, Ni, Cu, Zn y Fe en tejido vegetal se encuentran dentro del rango fitotóxico reportado en la bibliografía. Así mismo, varias concentraciones de metales en los cultivos del presente estudio rebasan el límite máximo permisible de normas internacionales que regulan la seguridad alimentaria, lo cual implica un alto riesgo para la salud de la población local.

11. El porcentaje de metal en forma iónica libre en Caxuxí (irrigado con agua de pozo) es ligeramente mayor que en Tlahuelilpan (irrigado con agua residual).
12. Si bien la diferencia entre el grado de biodisponibilidad entre el sitio irrigado con agua de pozo y agua residual no es significativamente diferente, se observan diferentes tendencias en la absorción y traslocación en la mayoría de los metales.
13. Dada la variación en el número de muestras de los sitios de estudio, así como la diferencia entre especies, es difícil concluir si la biodisponibilidad del metal considerada únicamente por su concentración en forma iónica libre es útil para predecir su absorción en los cultivos.
14. Aunque el uso de modelos matemáticos para determinar la especiación y biodisponibilidad de metales ha sido de gran importancia para el estudio de este tipo de ambientes ricos en contaminantes, es necesario continuar con investigaciones que involucren todo tipo de condiciones y factores clave para comprender la absorción de metales pesados en varios tipos de cultivos. No obstante, se recomienda contemplar en futuros estudios el uso de índices para la evaluación del riesgo a la salud de las poblaciones humanas y animales locales.

# Bibliografía

Acosta-Álvarez, M. **2007**. Determinación de metales pesados en suelos agrícolas del Valle del Mezquital, Hgo. Tesis de Licenciatura, UNAM, México.

Aldana G. G. **2016**. Influencia de la materia orgánica en la biodisponibilidad de metales en el agua de los canales de Xochimilco. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México.

Aldana M. G., Hernández S. C., Arellano O, Morton O., Ponce de León C. **2018**. Trace metal speciation in a wastewater wetland and its bioaccumulation in tilapia *Oreochromis niloticus*. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 30,1: 23-32.

Antunes P. M. C., Scornaienich, M. L., Roshon H. D. **2012**. Copper toxicity to *Lemna minor* modelled using humic acid as a surrogate for the plant root. *Chemosphere*, 88, 389-394.

Aydinalp, C., & Marinova, S. **2009**. The effects of heavy metals on seed germination and plant growth on alfalfa plant (*Medicago sativa*). *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 15(4), 347-350.

Bacallao Gallestey, J., Parapar de la Riestra, J. M., Roque Gil, M., & Bacallao Guerra, J. (2004). Árboles de regresión y otras opciones metodológicas aplicadas a la predicción del rendimiento académico. *Educación Médica Superior*, 18(3), 1-1.

Brady N. C., Weil R. **2008**. *The Nature and Properties of soils*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall. 14 ed.

British Geological Survey (BGS). **1995**. *Impact of Wastewater Reuse on Groundwater in the Mezquital Valley, Hidalgo State, Mexico*. Phase I Rep., BGS/CNA, Mexico City.

Brookins D.G. **1988**. *Eh-pH diagrams for geochemistry*. Springer-Verlag. Berlin.

Cajuste, L. J., R. Carrillo G., E. Cota G., R. J. Laird. **1991**. The distribution of metals from wastewater in the Mexican Valley of Mezquital. *Water, Air, and Soil Pollution* 57-58: 763-771

Calhoun J.K. A., Mushet M. D., Bell P. K., Boix F. D., James A. **2017**. Temporary wetlands: challenges and solutions to conserving a 'disappearing' ecosystem. *Biological Conservation*. 211: 3-11

Cáliz J., Montserrat G., Martí E., Sierra J., Chung P., Morais V., Vila, X. **2013**. Emerging resistant microbiota from an acidic soil exposed to toxicity of Cr, Cd and Pb is mainly influenced by the bioavailability of these metals. *Journal of Soils and Sediments*, 13, 413-428.

Carrillo G., R. L. J. Cajuste L., Hernández H. **1992**. Acumulación de metales pesados en un suelo regado con aguas residuales. *Terra* 10: 166-173.

Catalado D. A., Wildung R.E., **1978**. Soil and Plant Factors Influencing the Accumulation of Heavy Metals by Plants. *Environmental Health Perspectives*, 27: 149-159.

Cayetano Slazar M., **2012**. Transferencia suelo-planta de metales pesados en parcelas regadas con agua residual en el Valle del Mezquital. Tesis de Maestría. UNAM, México

Cervantes C. y R. Moreno S. **1999**. Contaminación ambiental por metales pesados. Impacto en los seres vivos. AGT Editor. México, D.F.

Chaney, R. L. **1983**. Potential effects of waste constituents on the food chain. Land treatment of hazardous wastes.

Chapela Lara M. **2011**. Variación temporal en el contenido de metales pesados en suelos regados con aguas residuales. Tesis de Maestría, Instituto de Geología, UNAM, México.

Chibuike, G.U. & Obiora, Smart. **2014**. Heavy Metal Polluted Soils: Effect on Plants and Bioremediation Methods. Applied and Environmental Soil Science Vol. 2014.

Contreras, J. D., Meza, R., Siebe, C., Rodríguez-Dozal, S., López-Vidal, Y. A., *et al.* **2017**. Health risks from exposure to untreated wastewater used for irrigation in the Mezquital Valley, Mexico: A 25-year update. *Water Research*, 123, 834–850.

Diez T. & Rosopulo A., Schwermetallgehalte in Böden und Pflanzen nach extrem hohen Klärschlammgaben, *Sonderdruck Landw, Forsch.*, 33, 236, 1976.

Downing J.A., Prairie Y.T., Cole J.J., Duarte C.M., Tranvik L.J., Striegl R.G., McDowell W.H., Kortelainen P., Caraco N.F., Melack J.M., Middelburg J.J., 2006. The global abundance and size distribution of lakes, ponds, and impoundments. *Limn. Oceanogr.* 51, 2388–2397.

Downs J., Cifuentes E. R., Edward M. S. I. **2000**. Effectiveness of Natural Treatment in a Wastewater Irrigation District of the Mexico City Region: A Synoptic Field Survey. *Water Environment Research* 72, 1; 4-21.

Downs, T.J. **1998**. Water Resources Management, Sustainability, Risk Assessment and Pollution by Wastewater in the Mexico City Region. Ph.D. dissertation, Environ. Sci. Eng. Interdep. Program, Univ. Calif., Los Angeles.

Downs, T.J., Cifuentes E, Suffet, I.M. **1999**. Risk Screening for Human Exposure to Groundwater Pollution in a Wastewater Irrigation District of the Mexico City Region. *Environ. Health Perspect.*, 107, 7, 553.

Egypt Decree, 92. **2013**. For The Protection of the Nile River and Its Waterways from Pollution. Decree of Minister of Water Resources and Irrigation no. 92 for year 2013 for the Executive Regulation of Law 48/1982, 92/2013.

Föstner, U. **1987**. Changes in metal mobilities in aquatic and terrestrial cycles. In “Metal Speciation, Separation, and Recovery”, J.W. Patterson & R. Passino, eds. Lewis Publ., Cheslea, Michigan, 3-26.

Fritioff A., Greger M. **2003**. Aquatic and Terrestrial Plant Species with Potential to Remove Heavy Metals from Stormwater. *International Journal of Phytoremediation*, vol. 5, no. 3, pp. 211–224.

Galán E. y Romero A. **2008**. Contaminación de suelos por metales pesados. *Revista de la Sociedad Española de Mineralogía*. 10: 48-60.

Galán, E. **2000**. The role of clay minerals in removing and immobilising heavy metals from contaminated soils. In “Proceedings of the 1st Latin American Clay Conference”, vol. 1, C. Gomes, ed. Funchal, 351-361.

García E. **1988**. Modificaciones al sistema de clasificación climática de Köppen. Offset Larios, Sociedad Anónima, México, D.F., México

Garrels, R. M., & Christ, C. L. **1965**. Solutions, Minerals, and Equilibria. Harper and Row, New York. 450.

Garza, G. **1985**. El proceso de industrialización de la Ciudad de México (1821 - 1970). El Colegio de México, México, D.F., México. pp. 263-276.

Gharbi L. T., Merdy P., & Lucas Y. **2010**. Effects of long-term irrigation with treated wastewater. Part II: Role of organic carbon on Cu, Pb and Cr behaviour. Applied Geochemistry, 25(11), 1711-1721.

Gleyzes C., Tellier S., y Astruc M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trends in Analytical Chemistry, 21, 451-467.

González-Méndez B., Webster R., Fiedler S. and Siebe C. **2017**. Changes in soil redox potential in response to flood irrigation with waste water in central Mexico. European Journal of Soil Science, 1-11.

Guédrón S., C. Duwig, B.L. Prado, D. Point, M.G. Flores, Siebe C. **2014**. (Methyl) Mercury, arsenic, and lead contamination of the world's largest wastewater irrigation system: The Mezquital Valley (Hidalgo State-Mexico) Water, Air, Soil Pollut., 225 (2014), p. 2045, 10.1007/s11270-014-2045-3

Guigues S., Bravin M., Garnier C., Masion A., Chevassus-Rosset C., Cazeville P., Doelsch, E. **2016**. Involvement of nitrogen functional groups in high-affinity copper binding in tomato and wheat root apoplasts: spectroscopic and thermodynamic evidence. Metallomics, 8, 366-376.

Gutiérrez M.E., Siebe C., Sommer I. **1995**. Effects of land application of waste water soil fertility and heavy metal accumulation: a bibliographical review. Environ. Rev. 3: 318-330.

Isenbeck M., Schröter J., Taylor T., Fic M., & Pekdeger A. **1987**. Adsorption/desorption and solution/precipitation behaviour of cadmium as influenced by the chemical properties of ground water and aquifer material. Meyniana, 39, 7-21.

Italian Decree, 12 June **2003**. Regulating Technical Standards for Wastewater Reuse.

Han D., Luo D., Chen Y., Wang G. **2013**. Transfer of Cd, Pb, and Zn to water spinach from a polluted soil amended with lime and organic materials. Journal of Soils and Sediments, 13, 1360-1368.

Hernández, G., Flores, F., Maples, Solorio, J., and Alcalá, J. **1994**. Riesgo de acumulación de Cd, Pb, Cr y Co en tres series en suelos del DR03, Estado de Hidalgo, México. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, V. 11.1 pp. 53-61

Hernández, J.L., Prado, B., Cayetano-Salazar, M. et al. **2018**. Ammonium-nitrate dynamics in the critical zone during single irrigation events with untreated sewage effluents. Journal of Soils and Sediments, 18: 467-480.

Hernández-Martínez L., Prado, B., Durán-Álvarez, J.C., Bischoff, Wolf-Anno & Siebe, C. **2014**. Movement of Water and Solutes in a Wastewater Irrigated Piedmont. Procedia Earth and Planetary Science.



Herre A., C. Siebe, M. Kaupenjohann. **2004**. Effect of irrigation water quality on organic matter, Cd and Cu mobility in soils of central Mexico Water Science and Technology, Vol. 50, No. 2; p277–284.

Houson O. **2013**. Redox potential (Eh) and pH as drivers of soil/plant/microorganism systems: a transdisciplinary overview pointing to integrative opportunities for agronomy. Plant Soil 365:389-417

Huerta L., R. Contreras-Valadez, S. Palacios-Mayorga, J. Miranda, G. Calva-Vasquea. **2002**. Total elemental composition of soils contaminated with waste water irrigation by combining IBA techniques”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Vol. 189, pp. 158-162.

Ivanov, V. B., Bystrova, E. I., & Seregin, I. V. **2003**. Comparative impacts of heavy metals on root growth as related to their specificity and selectivity. Russian Journal of Plant Physiology, 50(3), 398-406.

Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. **2014**. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. Interdisciplinary toxicology, 7(2); 60-72.

Jenne E. A., Luoma, S. N. **1977**. Forms of trace elements in soils, sediments and associated waters: An overview of their determination and biological availability. In: Biological Implications of Metals in the Environment. H. Drucker and R. E. Wildung, Eds., TIC, Oak Ridge, Tenn.

Jenne, E. A. **1968**. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. In: Trace Inorganics in Water (Adv. Chem. Ser. 73), American Chemical Society, Washington, D. C.

Jolly, Y. N., Islam, A., & Akbar, S. **2013**. Transfer of metals from soil to vegetables and possible health risk assessment. SpringerPlus, 2(1), 385.

Kabata-Pendias. **2011**. Trace Elements in Soils and Plants. 4<sup>th</sup> edition. CRC Press Taylor and Francis Group. USA.

Kabata-Pendias A., Sadurski W. **2004**. Trace elements and compounds in soil. In: Elements and Their Compounds in the Environment, 2 eds. E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler, 79–99, Wiley-VCH, Weinheim.

Kabata C., Wilk J. **2004**. Sequential extraction of iron and zinc in soils irrigated with municipal wastewater. Ann. Nat. Inst. Hygiene, Suppl. 55:133–141 (in Polish)

Kaurichev, I. S., & Shishova, V. S. **1967**. Oxidation reduction conditions of coarse-textured soils of Meshchera low-land. Soviet Soil Science, 5, 636-646.

Khan, S., Cao, Q., Zheng, Y. M., Huang, Y. Z., & Zhu, Y. G. **2008**. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China. Environmental Pollution, 152; 686–692.

Mireles, A., Solis, C., Andrade, E., Lagunas-Solar, M., Pina, C., & Flocchini, R. G. **2004**. Heavy metal accumulation in plants and soil irrigated with wastewater from Mexico City. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 219, 187-190.

La Dou, J., Jackson, R. T., & Howard, J. J. **1999**. Salud ambiental. La Dou J. Medicina Laboral y Ambiental. 2<sup>a</sup> Ed. México: Ed. Manual Moderno.

Lara-Viveros F. M., Ventura-Maza A., Ehsan M., Rodríguez-Ortega A., Vargas-Monter, J., & Landero-Valenzuela N. **2015**. Contenido de Cd Y Pb en suelo y plantas de diferentes cultivos irrigados con aguas residuales en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 31(2), 127-132.

Ley Federal de Derechos (LFD), Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales **2016**. Comisión Nacional del Agua, México.

Liu, W. H., Zhao, J. Z., Ouyang, Z. Y., Söderlund, L., & Liu, G. H. **2005**. Impacts of sewage irrigation on heavy metal distribution and contamination in Beijing, China. *Environment international*, 31(6), 805-812.

Mühlbachová G., Szákov Á. J., Tlustoš P. **2012**. The heavy metal availability in long-term polluted soils as affected by EDTA and alfalfa meal treatments. *Plant, Soil and Environment*, 58, 551-556.

Murali V., Aylmore L. **1980**. Non-flow equilibrium adsorption dynamics during ionic transport in soils. *Nature*, 283, 467-469.

Rascio, N., Dalla Vecchia, F., Ferretti, M., Merlo, L., & Ghisi, R. **1993**. Some effects of cadmium on maize plants. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 25(2), 244-249.

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 Semarnat. **1996**. *Diario oficial de la Federación*.

Peralta, J. R., Gardea-Torresdey, J. L., Tiemann, K. J., Gomez, E., Arteaga, S., Rascon, E., & Parsons, J. G. **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.

Pilatowsky G. R. **2015**. Composición y variabilidad de la materia orgánica sólida en suelos agrícolas regados con agua residual cruda. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM, Ciudad de México.

Prieto-García, F., Méndez-Marzo, M., Martínez-Mezina, F., & Prieto-Méndez, J. **2007**. Presencia de metales pesados en cultivos del Valle del Mezquital, México. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales*, 3 (2): 100-110.

Prieto M. J., González R. A., Román G. C., Prieto G. F. 2009. Contaminación y Fitotoxicidad en Plantas por Metales Pesados Provenientes de Suelos y Agua. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 10: 29 - 44.

Qiu H., Versieren L., Rangel G. G., Smolders E. **2016**. Interactions and toxicity of Cu-Zn mixtures to *Hordeum vulgare* in different soils can be rationalized with bioavailability-based prediction models. *Environmental Science and Technology*, 50, 1014-1022.

Qiu H., Vijver M. G., He E., Liu Y., Wang P., Xia B., Smolders E., Versieren L., Peijnenburg W. J. G. M. 2015. Incorporating bioavailability into toxicity assessment of Cu-Ni, Cu-Cd, and Ni-Cd mixtures with the extended biotic ligand model and the WHAM-Ftox approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 19213-19223

Routson, R. C., Wildung, R. E. **1969**. Ultimate disposal of wastes to soil. In: Water Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 65; 19p.

Salido A. L., Hasty K. L., Lim J. M., Butcher D. J. **2003**. Phytoremediation of arsenic and lead in contaminated soil using Chinese Brake ferns (*Pteris vittata*) and Indian mustard (*Brassica juncea*). *International Journal of Phytoremediation*, vol. 5, no. 2, pp. 89–103.

Sánchez-González A. **2006**. Efecto del riego con aguas residuales sobre la calidad de la materia orgánica extractable con agua (MOEA) y las especies de metales pesados en suelos del Valle del Mezquital. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Chapingo, México

Sánchez-González A., Chapela-Lara M., Germán-Venegas E., Fuentes-García R., Del Río-Portilla F., & Siebe C. **2017**. Changes in quality and quantity of soil organic matter stocks resulting from wastewater irrigation in formerly forested land. *Geoderma*, 306, 99-107.

Sato, T., Qadir, M., Yamamoto, S., Endo, T., Zahoor, A. **2013**. Necesidades a nivel mundial, regional y nacional de datos sobre generación, tratamiento y uso de aguas residuales. *Agric Agua Manag.* 130, 1e13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2013.08.007>

Secretaría de Recursos Hidráulicos (SRH). **1973**. Dirección General de Estudios. Dir. de Agrología. Estudio Agrológico Complementario del Distrito de Riego 03, Tula, Hgo. 15 p.

Sepúlveda, J. F. D., & Correa, J. C. (2013). Comparación entre árboles de regresión CART y regresión lineal. *Comunicaciones en Estadística*, 6(2), 175-195.

Seuntjens P., Nowack B., Schulin R. **2004**. Root-zone modeling of heavy metal uptake and leaching in the presence of organic ligands," *Plant and Soil*, vol. 265, no. 1-2, pp. 61–73.

Shahid M., Dumat C., Aslam M., Pinelli E. **2012**. Assessment of lead speciation by organic ligands using speciation models. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 24, 248-252.

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.

Siebe C. **1995**. Heavy metal availability to plants in soils irrigated with wastewater from México City. *Wat. Sci. Tech.* 32 (12): 29- 34

Siebe C., Chapela-Lara M., Cayetano-Salazar M., Prado B., Siemens J., **2016**. Effects of more than 100 years of irrigation with Mexico City's wastewater in the Mezquital Valley (Mexico). *Safe use of wastewater in agriculture: good practice examples*, Chapter: 7, Publisher, UNU-FLORES.

Siebe C., Fischer, W. R. **1996**. Effect of long-term irrigation with untreated sewage effluents on soil properties and heavy metal adsorption of leptosols and vertisols in Central Mexico. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, 159: 357-364.

Siebe, C., R. Jahn y K. Stahr. **1996**. Manual para la descripción y evaluación ecológica de suelos en el campo. *Publicación Especial 4*. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A.C. Chapingo, México.

Singh, J and Kalamdhad A. S. **2011**. Effects of heavy metals on soil, plants, human health and aquatic life. *Int. J. Chem. Environ.* 1; 15-21.

Sposito, G. **2008**. *The chemistry of soils*. 2nd Edition. Oxford University Press.

Solis, C., Isaac-Olive, K., Mireles, A., & Vidal-Hernandez, M. (2009). Determination of trace metals in cow's milk from waste water irrigated areas in Central Mexico by chemical treatment coupled to PIXE. *Microchemical journal*, 91(1), 9-12.

Stigliani W. H. **1991**. Chemical time bombs: definition, concepts and examples. Laxenburg, Austria: International Institute for Applied Systems Analysis.

Tangahu, B. V., Sheikh Abdullah, S. R., Basri, H., Idris, M., Anuar, N., & Mukhlisin, M. **2011**. A review on heavy metals (As, Pb, and Hg) uptake by plants through phytoremediation. *International Journal of Chemical Engineering*, [939161]. <https://doi.org/10.1155/2011/939161>

Tiffin L. O. **1977**. The form and distribution of metals in plants: An overview. In: *Biological Implications of Metals in the Environment*, H. Drucker and R. E. Wildung, Eds., TIC, Oak Ridge, Tenn.

Tipping E., Vincent C. D., Lawlor A. J., Lofts S. **2008**. Metal accumulation by stream bryophytes, related to chemical speciation. *Environmental Pollution*, 156, 936-943.

Tipping, E., and Woof, C., **1990**, Humic substances in acid organic soils: modelling their release to the soil solution in terms of humic charge: *Jour. Soil. Sci.*, v. 41, no. 4, p. 573 583.

Tipping, E., and Woof, C., **1991**, The distribution of humic substances between the solid and aqueous phases of acid organic soils; a description based on humic heterogeneity and charge-dependent sorption equilibria: *Jour. Soil Sci.*, v. 42, no. 3, p. 437 448.

Temminghoff, E.J.M.; Plette, A.C.C.; Van Eck, R.; Van Riemsdijk, W.H. **2000**. Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Anal. Chim. Acta*, 417, 149-157.

U. S. Department of Energy (USDE). **1994**. Plume Focus Area, December. Mechanisms of plant uptake, translocation, and storage of toxic elements. Summary report of a workshop on phytoremediation research needs.

United Nations World Water Assessment Programme (UNWWAP). **2017**. Wastewater: The untapped resource. United Nations World Report on the Development of Water Resources 2017. Paris, Francia: UNESCO.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), **2012**. Guidelines for Water Reuse 600/R 12/618. Washington, DC, USA.

Van Zomeren A., Comans, R. **2007**. Measurement of humic and fulvic acid concentrations and dissolution properties by a rapid batch procedure. *Environmental Science and Technology*, 41, 6755-6761.

Vázquez-Alarcón A., Cajuste, L. J., Siebe C., González G. A., & de la Isla M. D. L. **2001**. Cadmio, níquel y plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Agrociencia*, 35(3), 267-274.

Weishaar JL, Aiken GR, Bergamaschi BA, et al. **2003** Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Env Sc Tech*; 37:4702–4708.

Wiersma D. and Van Goor B. J. **1979**. Chemical forms of nickel and cobalt in phloem of *Ricinus communis*, *Physiol. Plant.*, 45(5), 440-442.

Wildung, R. E., Garland, T. R. **1976**. The relationship of microbial processes to the fate and behavior of transuranic elements in soils, plants and animals. Pacific Northwest Laboratories, Richland, Washington.

Wildung, R. E., Garland, T. R., and Drucker, H. **1977**. Complexation of nickel by metal-resistant soil bacteria and fungi. In: *Agronomy Abstracts, ASA, SSSA and CSSA Annual Meetings*, Los Angeles, California, November 13-18.

Jolly, Y. N., Islam, A., & Akbar, S. **2013**. Transfer of metals from soil to vegetables and possible health risk assessment. *SpringerPlus*, 2(1), 385.

Welch R. M., & Cary E. **1975**. Concentration of chromium, nickel, and vanadium in plant materials. *Journal of agricultural and food chemistry*, 23(3), 479-482.

WHO (World Health Organization). **2006**. Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater In: *Wastewater Use in Agriculture*. Vol. 2. World Health Organization, Geneva.

Zayed A., Lytle C. M., Qian J. H., & Terry N. **1998**. Chromium accumulation, translocation and chemical speciation in vegetable crops. *Planta*, 206(2), 293-299.

# Anexo

Muestra	n	Cd (µg/L)	Cr (µg/L)	Pb (µg/L)	Co (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Fe (µg/L)	Mn (µg/L)	Zn (µg/L)
Agua de Pozo		<LOD	8.99	<LOD	<LOD	<LOD	7.67	115.5	<LOD	<LOD
Desv. Est.	3	-	0.46	<LOD	-	-	2.52	12.02	-	-
Al-Alfalfa-Pozo		0.36	1.09	<LD	4.45	<LOD	46.50	205.00	75.00	51.50
Desv. Est.	6	0.01	0.70	<LD	1.44	20.51	10.61	86.27	20.30	20.51
Al-Pozo-Pasta		0.16	1.13	<LD	1.92	<LD	39.00	161.67	20.33	18.00
Desv. Est.	6	0.10	0.49	<LD	1.67	12.96	10.47	48.71	6.35	7.22
Agua Residual		0.06	3.09	0.25	0.23	22.35	26.28	150.93	107.82	12.48
Desv. Est.	9	0.02	1.64	0.11	0.10	9.65	7.59	32.53	8.72	5.89
Al-Residual-Alfalfa		0.18	2.59	0.49	1.66	26.25	63.17	153.46	46.00	24.67
D.E.	6	0.07	0.92	0.23	0.65	19.16	10.87	42.13	16.15	8.91
Al-Residual-Maíz		<LD	3.69	<LD	<LD	31.64	73.28	150.95	44.97	32.43
Desv. Est.	12	<LD	1.95	0.00	0.00	4.27	25.13	37.62	22.52	14.18
Al-Residual-Pasto		0.01	2.53	2.53	0.49	59.50	34.00	SD	5.01	<LD
Desv. Est.	2	-	0.07	0.81	0.21	3.54	12.73	SD	1.51	13.44
Al-Residual		0.14	3.00	1.00	1.37	33.54	65.95	152.19	41.28	33.61
Desv. Est.	20	0.00	1.75	0.95	0.19	10.89	27.52	65.01	25.30	18.61
Al-Residual-Alfalfa-Pasta		0.11	1.35	0.38	1.62	21.40	63.67	285.94	43.80	42.00
Desv. Est.	6	0.06	0.68	0.60	1.55	11.92	13.44	83.57	37.18	28.04
Al-Residual-Maíz-Pasta		0.11	4.76	0.42	0.64	44.20	111.00	134.44	4.80	28.50
Desv. Est.	6	0.05	2.78	0.77	0.56	20.22	30.58	31.57	5.76	18.46
Al-Residual-Pasto-Pasta		0.07	2.96	0.28	0.75	<LD	74.50	579.78	2.00	18.50
Desv. Est.	2	0.02	1.11	0.16	0.53	0.00	2.12	212.65	1.41	14.85
Al-Residual-P		0.10	2.18	0.38	1.10	32.80	81.25	183.02	52.00	32.82
Desv. Est.	14	0.08	1.19	0.61	0.75	21.88	28.92	62.33	38.64	22.78
<b>L.D.</b>		<b>0.016</b>	<b>0.894</b>	<b>0.007</b>	<b>0.018</b>	<b>0.040</b>	<b>0.057</b>	<b>0.342</b>	<b>0.120</b>	<b>0.469</b>

<b>Muestra</b>	<b>n</b>	<b>Cd</b> (mg/k g)	<b>Cr</b> (mg/k g)	<b>Pb</b> (mg/k g)	<b>Co</b> (mg/k g)	<b>Ni</b> (mg/k g)	<b>Cu</b> (mg/k g)	<b>Fe</b> (mg/k g)	<b>Mn</b> (mg/k g)	<b>Zn</b> (mg/k g)
Pasto Residual Raíz		1.87	24.67	2.83	3.00	7.36	29.23	3	80.42	71.21
Desv. Est.	3	0.37	3.06	0.62	0.10	1.38	2.38	94.40	4.16	4.66
Pasto Residual Parte Aérea		<LD	4.56	0.89	0.28	3.55	11.78	424.36	70.57	52.81
Desv. Est.	3	-	0.73	0.09	0.12	0.98	0.69	53.72	10.71	2.33
Pasto Pozo Raíz		0.01	3.78	0.25	2.43	9.85	7.38	848.58	37.17	60.45
Desv. Est.	6	0.01	2.08	0.11	1.03	2.24	0.56	67.83	1.80	31.79
Pasto Pozo Parte Aérea		0.01	0.81	0.04	0.49	9.54	8.15	375.79	79.33	47.96
Desv. Est.	6	0.01	0.59	0.02	0.30	2.42	0.79	70.55	17.82	6.30
Alfalfa Residual Raíz		0.08	4.79	0.49	0.28	6.72	10.45	838.43	31.60	34.78
Desv. Est.	6	0.06	0.88	0.12	0.06	1.59	0.76	134.92	4.47	8.66
Alfalfa Residual Parte Aérea		0.09	1.30	0.19	0.13	8.75	9.86	567.78	60.04	57.98
Desv. Est.	6	0.03	0.57	0.05	0.08	0.87	0.73	73.39	3.53	9.42
Alfalfa Pozo Raíz		0.00	2.08	0.02	0.28	7.36	7.34	712.90	21.19	21.66
Desv. Est.	6	<LD	1.38	0.03	0.05	1.79	1.16	64.00	2.91	2.65
Alfalfa Pozo Parte Aérea		0.02	1.00	0.03	0.08	9.15	8.31	327.87	36.20	48.02
Desv. Est.	6	0.01	0.30	0.03	0.04	1.91	1.64	19.36	4.08	5.56
Maíz Residual Raíz		1.00	2.59	1.37	2.46	5.57	30.09	494.13	27.71	90.27
Desv. Est.	6	0.50	0.84	0.85	0.98	1.71	9.79	71.53	12.25	49.30
Maíz Residual Parte Aérea		0.69	2.46	0.43	0.19	2.06	11.83	242.72	50.47	8
Desv. Est.	6	0.46	0.78	0.10	0.08	0.98	0.31	41.26	8.01	8.35
<b>%Rec Estándar</b>										
<b>Brócoli</b>		<b>90.2</b>	<b>75</b>	<b>81.88</b>	<b>NR</b>	<b>NR</b>	<b>NR</b>	<b>NR</b>	<b>NR</b>	<b>NR</b>
<b>%Rec Estándar</b>				<b>101.0</b>						
<b>Espinaca</b>		<b>45.3</b>	<b>NR</b>	<b>0</b>	<b>68.7</b>	<b>NR</b>	<b>116.0</b>	<b>NR</b>	<b>95.5</b>	<b>102.9</b>