

DOI:10.24850/j-tyca-2018-06-01

Artículo

Elementos traza introducidos con aguas residuales a suelos agrícolas se acumulan en las fracciones estables

Trace elements added to agricultural soils with wastewater are accumulated in stable fractions

Rogelio Carrillo-González¹
Magdalena Cerón-Lazcano²
Ma. del Carmen Ángeles González-Chávez³
José Luis García-Cué⁴
Jaime Cruz-Díaz⁵

1Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo, Estado de México, México, Programa de Edafología, crogelio@colpos.mx

2Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo, Estado de México, México, Programa de Edafología

3Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo, Estado de México, México, Programa de Edafología

4Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo, Estado de México, México, Programa de Estadística e Informática

5Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo, Estado de México, México, Programa de Edafología

Autor para correspondencia: Rogelio Carrillo-González, crogelio@colpos.mx

Resumen

El objetivo de este trabajo fue analizar la distribución de los elementos traza (ET) en las fracciones del suelo, en función de los años de riego y su relación con la biodisponibilidad para maíz en el distrito de riego 003, de Tula, Hidalgo. Se muestrearon cuatros zonas con 27, 35, 52 y 102 años de riego,



con agua residual, cultivadas con maíz. También se recolectó material vegetal en tres parcelas por cada zona. Se cuantificaron los elementos traza totales, extractables, en la fracciones del suelo y en el material vegetal. La concentración de cadmio total fue mayor a las que se consideran normales en el suelo. Los elementos traza se encuentran en mayor porcentaje en los carbonatos (8% - 31%) y la fracción residual (21% - 72%), con excepción del cobre, que además se asocia con la fracción orgánica (33% - 41%). En tejido vegetal se encontraron concentraciones de zinc (2 – 14 mg kg⁻¹), níquel (0.58 – 1.1 mg kg⁻¹) y plomo (27 – 33 mg kg⁻¹), más altas de las normales, lo que se relacionó al factor de bioconcentración. El manejo del suelo y la concentración de elementos traza determina su biodisponibilidad en suelos áridos.

Palabras clave: Valle del Mezquital, fracciones químicas, biodisponibilidad, plomo, cadmio, maíz.

Abstract

This research aimed to study the distribution of trace elements (TE) on soil fractions after a different time of irrigation with untreated wastewater, and its relationship with plant uptake. Soil samples were taken from plot irrigated during 27, 35, 52, and 102 years; corn plants were also collected. Total and extractable trace elements were analyzed in soil; fractionation of these elements was also carried out. Total cadmium concentration in soils was above the normal concentration. In soil fractions, TEs are mainly bound to carbonate (8% - 31%) and residual fractions (21% - 72%), except for Cu, which is associated to organic matter fraction (33% - 41%). Zinc concentration in plant tissues ranged from 2 to 14 mg kg⁻¹, for Ni from 0.58 to 1.1 mg kg⁻¹ and Pb was from 27 to 33 mg kg⁻¹); these concentrations are over the normal concentration for plants. These concentrations are related to the bioconcentration factor. Soil management and total TE concentration lead the availability of these elements in soil.

Keywords: Mezquital valley, chemical fractionation, bioavailability, lead, cadmium, corn.

Recibido: 20/06/2016 Aceptado: 23/04/2018



Introducción

La utilización de efluentes provenientes de zonas urbanas para fines de riego en la agricultura es una práctica que se incrementa cada día, en particular en zonas áridas y semiáridas de países subdesarrollados (Hernández-Silva, Flores-Delgadillo, Maples-Vermeersch, Solorio-Munguía, & Alcalá-Martínez, 1994); por ser una forma de aprovechar el agua servida. Además, el uso de residuos como los biosólidos y el agua residual es una opción para reciclar nutrientes (González, Tornero-Campante, Sandoval-Castro, Pérez-Magaña, & Gordillo-Martínez, 2011) y mejorar las condiciones del suelo. Sin embargo, estos materiales contienen diversos compuestos y elementos (Mohammad, Hinnawi, & Rousan, 2007), así como agentes biológicos que pueden ser contaminantes. Entre los contaminantes que llevan las aguas residuales no tratadas están los elementos traza (ET; como Cu, Ni, Cd, Mn, Zn; Cifuentes, Eliadou, Michael, Hapeshi, & Fatta-Kassinos, 1993) y compuestos orgánicos (Lokest et al., 2013) en degradación. Éstos constituyen un riesgo para la salud de los organismos que están en contacto con ellos, por ejemplo los agricultores y consumidores de los productos agrícolas (Cifuentes et al., 1993). Por su carácter no biodegradable los ET se acumulan en el suelo; en consecuencia, pueden propiciar la toxicidad en los cultivos biodisponibilidad también puede afectar el crecimiento (Mohammad et al., 2007).

Por lo general, los agricultores que usan aguas residuales no tratadas se enfocan en maximizar el rendimiento de sus cultivos, práticamente riegan sin restricción y consideran que el agua sólo tiene efectos benéficos. Sin embargo, se ha reportado que el uso de las aguas residuales puede afectar la calidad de los cultivos, como el caso de las plantas forrajeras (Kizilogli, Turan, Sahin, Kuslu, & Dursun, 2008). El incremento en la concentración y disponibilidad de los ET (Christou, Eliadou, Michael, Hapeshi, & Fatta-Kassinos, 2014) puede constituir un riesgo para la salud de los consumidores de productos agrícolas obtenidos, pues los ET se pueden incorporar a la cadena alimenticia del hombre. Algunos autores (Cajuste, Carrillo, Cota, & Laird, 1991) mencionaron que en los suelos del Valle del Mezquital, donde se han usado aguas residuales no tratadas durante varias décadas, las concentraciones de ET se han incrementado como consecuencia del riego, aunque base en Kabata-Pendias, aunque, con base en lo que menciona



Kabata-Pendias (2011), tales concentraciones no alcanzan valores fitotóxicos.

El contenido total de ET en el suelo expresa el grado de contaminación del mismo, pero no informa sobre biodisponibilidad para otros organismos ni sobre la bioaccesibilidad. En contraste, el fraccionamiento de las formas químicas es la técnica que más se utiliza para determinar el grado de asociación (Norrström & Jacks, 1998) de los ET con componentes sólidos presentes en el suelo (Adriano, 2000) y proporciona información sobre su movilidad potencial (Maiz et al., 2000); de éste se deducen datos sobre su biodisponibilidad (He, Zhou, & Xie, 1998) o su estabilización.

El contenido total se encuentra repartido en las distintas fracciones del suelo (Kierczak, Neel, Aleksander-Kwaterczak, Helios-Rybicka, Bril, & Puziewicz, 2008), los ET pueden estar presentes como iones libres o disponibles, formando sales solubles, compuestos insolubles o parcialmente solubles, como óxidos, carbonatos e hidróxidos (Alloway, 1995).

La movilidad de un elemento depende no sólo de las especies químicas (Adriano, 2001) a las que se asocie, sino de una serie de variables como pH, materia orgánica, carbonatos o minerales de la arcilla (Alloway, 1995). De igual forma, no todos los cationes de los ET están disponibles, sino que depende de los minerales de los forman parte (Sposito, Lund, & Chang 1982).

El proceso por el cual los organismos pueden absorber y concentrar sustancias a través de todas las vías de exposición (aire, agua, suelo y alimentación) se denomina bioacumulación; ocurre cuando un organismo absorbe una cantidad de sustancia mayor a la que puede eliminar y por ello ésta se acumula dentro de su cuerpo (Adriano, 2001). El factor de bioacumulación (FB) se define como la relación de la concentración de los elementos presentes en un organismo (peso seco) con respecto a la concentración total de los elementos en solución (Fu-Yen, 2005), e indica la cantidad de un elemento que retiene un organismo en relación con la concentración en el medio de crecimiento; mientras más grande, mayor capacidad de acumulación tendrá el organismo. Sin embargo, la concentración de ET realmente disponible para las plantas es la extraíble, por lo que el cálculo con esta concentración daría un FB más confiable.

El Valle del Mezquital se encuentra a 60 km de la Ciudad de México. Esta región comprende la zona agrícola más extensa en México, que desde 1896 se irriga (distrito de riego 003) con aguas residuales no tratadas, provenientes de las descargas de la Ciudad de México y de las empresas



instaladas sobre el corredor industrial del estado de Hidalgo (Gutiérrez Ruiz et al., 1994). Las aguas se distribuyen a las parcelas agrícolas a través de 10 canales. Por su capacidad de conducción éstos son: Salto Tlamaco, Requena, Tlamaco-Juandho, Endho, Dendho, Ajacuba, Xotho, Constitucional, Viejo Reguena y Zanja del Nopal. Los canales transportan agua con variación en su calidad; sin embargo, no hay estudios referentes a la calidad actual. Los sistemas de producción predominantes en la región de acuerdo con el valor económico que generan son: cultivos básicos (maíz, frijol y trigo), forrajes (alfalfa, trigo y avena), hortalizas (coliflor, calabaza, brocoli y chile), así como nopal tunero. Los cultivos que ocupan la mayor extensión (> 65%) son el maíz y la alfalfa. La superficie dedicada al cultivo de hortalizas se ha reducido debido a los problemas de falta de inocuidad que pueden presentar los productos regados con agua residual sin tratar (Chaidez, Soto & Jiménez, 2014). El clima árido, representativo de la zona, es de escasa precipitación pluvial anual (385 mm), lo cual, origina la necesidad de utilizar aguas residuales para el riego y aumentar la capacidad de producción.

El beneficio que ha brindado el uso de aguas residuales es transformar una zona desértica en una región de alta productividad agrícola, con buenos rendimientos en maíz, frijol, alfalfa y trigo. Ha favorecido la generación de empleos, la diversificación de cultivos y mejorado la calidad de los suelos. Lo anterior resulta por el contenido de materia orgánica (Chávez, Rodas, Prado, Thompson, & Jiménez 2012) y nutrientes en el agua (Mohammad & Mazahreh, 2003), por lo que a veces no es necesario aplicar fertilizantes. El contenido de estos materiales en las aguas podría ser tóxico y acumularse en el suelo (Hernández Flores *et al.*, 1994) donde se han usado por largo tiempo; algunos durante más de 110 años.

En la actualidad, hay tres reportes acerca de la distribución de metales en suelos del Valle del Mezquital. El primero considerando su distribución en el perfil (Flores, Blas, Hernández, & Alcalá, 1997); segundo, comparando el contenido en diferentes tipos de suelos (Prieto-García, Lucho-Constantino, Pogg-Valardo, Álvarez-Suárez, & Barrado-Esteban, 2007), y el tercero en la zona regada con agua de drenaje agrícola (Lucho-Constantino, Prieto, del Razo, Rodríguez-Vázquez, & Poggi-Varaldo, 2005). Los estudios han sido aislados, comparando suelos y sin distinguir las diferencias en manejo (Lucho-Constantino *et al.*, 2005). Se ha tratado de relacionarlos con varias especies vegetales de distinta edad. Obviamente, los resultados obtenidos hasta ahora no son generalizables. Por lo que aún hay varias interrogantes por contestar; por ejemplo, no se conoce la influencia de los años de riego



en la distribución de los metales en las fracciones; tampoco se conoce la relación entre el contenido en la planta y la concentración en esas fracciones. Además, poco se sabe sobre la acumulación y distribución de los ET en las distintas fracciones del suelo, con relación al número de años de riego con agua residual y el manejo del suelo. En el presente trabajo se investiga la distribución de cobre (Cu), zinc (Zn), níquel (Ni), plomo (Pb) y cadmio (Cd) entre las fracciones de un tipo de suelo con relación al tiempo de riego con aguas residuales, así como su acumulación y disponibilidad para las plantas de maíz.

Materiales y métodos

Descripción de la zona

El Valle del Mezquital se ubica en el centro-suroeste del estado de Hidalgo, entre los paralelos 19° 40′ 01″ latitud norte, 99° 27′ 57″ longitud oeste; con altitud media de 1 985 msnm. Después de los recorridos de campo y con base en la información proporcionada por la jefatura de operaciones del DDR 003 se seleccionaron cuatros zonas de muestreo con distinta antigüedad de riego. La zona es de clima semiárido con escasa lluvias en verano, las temperaturas mínima y máxima son 9 y 39.5 °C, con promedio de 14.5 °C. La geología está constituida por rocas sedimentarias continentales y marinas del mesozoico y paleozoico; y en las partes altas por rocas sedimentarias e ígneas extrusivas del cenozoico. Los suelos son de origen calcáreo, poco desarrollados en las laderas y profundos en los valles, predominan los typic Pellusterts, petrocalcic Calciustolls y pachic Haplustolls (Gutiérrez Ruiz *et al.*, 1994). Tienen propiedades vérticas por su contenido de montmorillonita y esmectita. Actualmente, por efecto del riego con agua residual no tratada el contenido de materia orgánica ha cambiado; lo mismo que su fertilidad.

Dependiendo de la disponibilidad de productores cooperantes, para permitir el muestreo a diferentes fases de crecimiento se trabajó con suelos cultivados con maíz (Tabla 1). El muestreo se realizó al inicio del ciclo agrícola (marzo). Se recolectaron muestras de agua y fueron analizadas



siguiendo las recomendaciones de la United States Environmental Protection Agency (EPA, 1996). Se muestrearon 12 hectáreas cultivadas con maíz, por ser uno de los cultivos que más superficie ocupa. Las parcelas se ubicaban entre 50 y 100 m de distancia del principal de distribución; el cultivo previo fue alfalfa. Para obtener las muestras de suelo rizosférico se recorrió cada parcela de norte a sur en zigzag, cuando el suelo tenía una humedad de 30% a 40%. Se colectaron 10 submuestras por cada parcela en la capa arable a una profundidad de 30 cm; se homogenizaron para formar una muestra compuesta representativa por cuarteo. Las muestras de suelo se secaron en la sombra a temperatura ambiente. Después se pasaron por un tamiz 2 mm de abertura.

El muestreo de material vegetal se realizó en el mismo lugar donde se colectaron las muestras de suelo. Se tomaron 10 plantas en la etapa de emergencia-crecimiento. Las muestras se lavaron con jabón libre de fosfatos al 5%, agua destilada y desionizada, se secaron hasta peso constante en la estufa de aire forzado, a una temperatura de 65 °C a 70 °C. Posteriormente, el material se trituró en un molino de acero inoxidable para lograr una buena homogenización (Benton, 1991; Westerman, 1990).

Los análisis de agua, suelos y plantas se hizo por medio de la determinación de pH, la conductividad eléctrica (Rowell, 1994), la materia orgánica (Nelson & Sommers, 1982), la capacidad de intercambio catiónico (método del acetato de amonio) y la textura (método Bouyoucos), por los procedimientos descritos en Rowell (1994); nitrógeno total por el método de MicroKjeldahl (Bremner, 1965), fósforo (Olsen & Dean, 1965), concentración total de ET en el suelo por el método 3050B de la EPA (1996), concentración extractable de ET con DTPA-TEA-CaCl₂ (Lindsay & Norvell, 1978) y concentración de ET en la planta por el procedimiento sugerido por Cresser y Parson, (1979). Se utilizó espectrofotometría de absorción atómica para cuantificar la concentración de ET en suelo y material vegetal. Los análisis de las muestras se realizaron por triplicado. Para la calibración de los equipos se usaron estándares certificados.

Tabla 1. Descripción y ubicación de muestras en el Distrito de Riego 003.

Muestra	Tiempo de riego (años)	Zona	Localidad	Latitud (norte)/ Longitud (oeste)
1	27	San Salvador	Poxindejhe	20°16′37.9″/



				98°59′38.3″
2	27	San Salvador	Bocaja	20°15′57.2″/ 99°00′49.3″
3	27	San Salvador	El Rosario	20°15′04.5″/ 99°00′49.3″
4	35	Xochitlán	La Mora	20°19′39.9″/ 99°12′28.9″
5	35	Xochitlán	La Mora	20°19′16.2″/ 99°12′47.7″
6	35	Xochitlán	La Mora	20°18′57.0″/ 99°11′86.3″
7	52	Tepatepec	Lázaro Cárdenas	20°13′66.4″/ 99°06′10.3″
8	52	Tepatepec	Lázaro Cárdenas	20°13′73.1″/ 99°06′20.4″
9	52	Tepatepec	Lázaro Cárdenas	20°14′15.7″/ 99°06′25.8″
10	102	Colonia Morelos	Colonia Morelos	20°14′54.6″/ 99°08′33.0″
11	102	Colonia Morelos	Colonia Morelos	20°14′40.6″/ 99°08′35.5″
12	102	Colonia Morelos	Colonia Morelos	20°14′43.2″/ 99°08′37.4″

Para determinar la acumulación de los ET en material vegetal se utilizó el factor de bioacumulación propuesto por Chang, Kim y Kim (2005), el cual se calculó considerando la concentración de ET extractables, de la siguiente manera:

$$Factor de bioacumulación = \frac{Concentración en tejido}{Concentración extractable}$$
 (1)

Fraccionamiento químico de los elementos traza



Se seleccionaron tres parcelas de las muestreadas con características similares para comparar la variación en las fracciones en función del tiempo. Para determinar la concentración de ET en las fracciones del suelo se utilizó el método de propuesto por Sposito *et al.* (1982), en el suelo tamizado en la malla 10. Se analizaron los elementos Cu, Zn, Ni, Pb y Cd por absorción atómica en las fracciones: intercambiable (fracción I: agitación con KNO₃ 0.5 M en relación con 1:6.25, a 120 opm, a T ambiente por 16 horas, centrifugado y filtrado sorbida (fracción II: agitación con agua destilada en relación 1:12.5 por 2 horas, centrifugado y filtrado), orgánica (fracción III: agitación con NaOH 0.5 N en relación 1:12.5, a T ambiente por 6 horas, centrifugado y filtrado), carbonatos (fracción IV: Agitación con Na₂EDTA 0.05 N por 2 h, centrifugado y filtrado) y residual (fracción V: digestión por 24 h con HNO₃ 4M a 83 °C y filtrado).

Análisis estadístico

Se aplicó un diseño completamente al azar ($\alpha \ge 0.05$). Como tratamientos se utilizaron las zonas con diferentes años de riego con aguas residuales y como repeticiones tres parcelas. Los resultados se procesaron en el programa estadístico SAS V9.0. Se empleó estadística descriptiva para las características físico-químicas y concentración de ET. Asimismo, se realizó un análisis de la varianza (ANDEVA) y pruebas de comparación de medias Tukey ($\alpha \ge 0.05$) para los ET, en las cuatro zonas en relación con los años de riego. Se hicieron correlaciones entre ET totales, extractables y material vegetal en función de los años de riego y características físico-químicas.

Resultados y discusión

Características del agua



El agua que se usa para riego en la zona de muestreo tiene pH cercano a la neutralidad (7.2 \pm 0.1). Este valor está dentro del intervalo normal para agua de riego, con baja conductividad eléctrica (1.76 \pm 0.19 mS/cm), lo que no implica riesgo de acumulación de sales en corto tiempo. Tiene variable concentración de TE en mg L⁻¹: Fe 1.41 \pm 0.06; Cu 0.06 \pm 0.01; Mn 0.38 \pm 0.03; Zn 0.08 \pm 0.01; Cd 0.02 \pm 0.01; Ni 0.0 3 \pm 0.01 y Pb 0.16 \pm 0.04. Estas concentraciones están dentro de los valores considerados como normales, según la NOM-ECOL-001, para agua de riego agrícola y no supera las concentraciones reportadas en la literatura (Gutiérrez Ruiz *et al.*, 1994). Se asume que estos elementos se depositan en los suelos.

Caracterización de suelos agrícolas de maíz

No se observó variación en las características físicas (CE, textura, porcentaje de arcilla y arena) y químicas (pH, MO, PO₄³⁻ y N total), como consecuencia del tiempo de riego. Se observó que el manejo del suelo no ha influido en las propiedades medidas. La CE se encontró en un intervalo de 0.422 a 1.011 dS m⁻¹, por lo que los suelos se pueden considerar sin problemas de sales, de acuerdo con la categorización propuesta por Hazelton y Murphy (2007). El pH del suelo varió de 7.32 a 8.37, es decir alcalino, con excepción de dos parcelas de 27 y una de 35 años. Las texturas que predominan son franco arcilloso (67%) y franco arenoso (17%). El contenido de arcilla es mayor en la zona de 102 años de riego, en contraste con la zona de 35 años donde predomina la arena. Considerando el contenido de MO, 33% de las parcelas se encuentran en la categoría moderada a alta y 58% en la de baja, con valores de 2.04% a 4.90%. Todas las parcelas de la zona de 102 años se ubican en la clase moderada de MO, según la clasificación de Hazelton y Murphy (2007). La mayoría de las parcelas son ricas en N, con excepción de una parcela de 35 años; los intervalos oscilan entre 0.11% a 1.89%. El contenido de fosfatos fue alto de acuerdo con los parámetros establecidos por Hazelton y Murphy (2007). La concentración de fósforo varió de 72.7 a 199.7 mg kg⁻¹. Aparentemente, el riego con agua residual involucra acumulación paulatina de fósforo en los suelos, debido al contenido de fosfatos provenientes de los detergentes (Tabla 2).



Considerando las concentraciones de Na, K, Ca y Mg no se encontró un comportamiento asociado con los años de riego. De acuerdo con los parámetros propuestos por Hazelton y Murphy (2007), los cationes intercambiables K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ están en altas concentraciones, lo que en parte, se explica por el origen del suelo, que es derivado de roca caliza. La zona con 35 años de riego presentó los valores más bajos de Na, K y Mg, pero altos de Ca. Situación inversa se observa en la zona de 52 años que tiene los contenidos más altos de K y Mg, pero más bajo de Ca, de manera aparente, debido a la constante entrada de agua por más tiempo y la influencia de la roca madre, además del espesor del suelo en esa zona. De acuerdo con la clasificación de Hazelton y Murphy (2007), la CIC es alta para la zona de 27 años, pero baja en la de 35 años. Esto explica la diferencia en retención de cationes ya mencionado. En dos parcelas de las otras zonas se observó alta CIC, lo cual es importante para el

Tabla 2. Características físicas y químicas del suelo rizosférico de cuatro zonas agrícolas de maíz en el Distrito de Riego 003 de Tula, Hidalgo.

Tiemp o de	CE	рН	Are na	Lim o	Arcil la	Textura	MO †	N Total	PO ₄ ³⁻
riego (años)	dS ₁ m	μ		%		rexturu	%		mg kg ⁻¹
27	0.691	8.1	24	37	39	Franco arcilloso	2.52	1.19 ± 0.07	96.60 ± 0.49
	0.699	7.3 2	36	31	33	Franco arcilloso	4.22	1.15 ± 0.04	174.15 ± 2.96
	1.011	7.3 5	34	31	35	Franco arcilloso	4.90	1.89 ± 0.07	199.78 ± 1.15
35	0.401	8.3 7	66	21	13	Franco arenoso	2.04	0.11 ± 0.00	118.23 ± 2.76
	0.475	8.1 7	60	23	17	Franco arenoso	3.88	1.01 ± 0.09	142.80 ±1.13
	0.829	8.0 8	42	33	25	Franco	2.72	0.45 ± 0.00	136.47 ± 1.51
52	0.552	7.9 2	36	32	32	Franco arcilloso	2.97	1.37 ± 0.04	130.64 ± 4.13



	0.659	7.9 5	36	32	32	Franco arcilloso	3.25	1.57 ± 0.02	179.31 ± 2.52
	0.592	7.9 4	30	30	40	Franco arcilloso	3.73	0.19 ± 0.03	119.35 ± 2.14
102	0.668	7.5 2	32	28	40	Franco arcilloso	2.56	1.55 ± 0.03	120.37 ±2.10
	0.422	7.8 9	28	34	38	Franco arcilloso	2.49	1.44 ± 0.03	114.49 ± 2.71
	0.583	8.0 4	28	30	42	Arcilloso	2.28	1.12 ± 0.04	72.74 ± 2.85
									^a 150

 $^{^{\}dagger}$ Se muestran promedios y desviación estándar, n=3. a Daniel, Sharpley y Lemunyon (1998).

crecimiento de las plantas; ya que entre más alta sea la CIC habrá mayor capacidad de los suelos para mantener reserva de cationes. Respecto a los microelementos Fe y Mn tampoco se encontró

relación con los años de riego. La concentración de Fe está en el intervalo 0.85 a 5.47 mg kg⁻¹, por lo que se clasifica como deficiente, con excepción de dos parcelas de la zona de 27 años que están en la categoría de adecuado. El Mn oscila entre 0.32 a 0.80 mg kg⁻¹, que es una concentración deficiente según Ankerman y Large (1978). La baja disponibilidad de Fe y Mn se asocia a los valores alcalinos de pH y al material parental de los suelos, en la zona predomina la roca caliza (Tabla 3).

Tabla 3. CIC, contenido de cationes intercambiables, hierro y manganeso extractables en suelo rizosférico de cuatro zonas agrícolas cultivadas con maíz en el Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.

Zona	Na†	K	Ca	Mg	CIC	Fe	Mn
(años)			mg	kg ⁻¹			
27	2.91 ± 0.00	3.65 ± 0.00	26.00 ± 0.00	12.00 ± 0.00	22.88 ±0.00	0.85 ±0.03	0.35 ± 0.01
	2.31 ± 0.02	3.71 ± 0.06	26.00 ± 0.00	5.00 ± 0.00	20.64 ± 0.00	5.24 ± 0.18	0.54 ± 0.03
	0.76 ±	3.47 ±	23.00 ±	13.00	22.88	5.47 ±	0.55



	0.02	0.06	0.00	±0.00	±0.00	0.09	±0.04
35	1.65 ± 0.02	2.47 ± 0.00	32.00 ± 0.00	5.50 ± 0.50	9.44 ± 0.28	0.92 ± 0.06	0.24 ± 0.02
	2.04±0.0 2	3.86±0.0 3	32.17±0. 76	11.67 ±0.29	14.56 ± 0.00	2.31 ± 0.06	0.42 ± 0.03
	2.78 ± 0.02	3.59 ± 0.06	36.50 ± 0.50	11.50 ± 0.50	20.64 ± 0.00	0.86 ± 0.01	0.32 ± 0.01
52	2.50 ± 0.02	3.82 ± 0.06	30.50 ± 0.50	25.33 ± 0.58	21.81 ± 0.39	2.58 ± 0.01	0.48 ± 0.01
	2.54 ± 0.02	5.86 ± 0.03	31.00 ± 0.00	12.17 ± 0.76	19.36 ± 0.12	1.54 ± 0.02	0.33 ± 0.02
	2.80 ± 0.00	4.00 ± 0.00	21.67 ± 0.58	12.50 ± 0.50	22.24 ± 0.00	1.72 ± 0.07	0.38 ± 0.02
102	2.58 ± 0.02	3.71 ± 0.06	20.00 ± 0.00	11.00 ± 0.00	19.04 ± 0.00	2.04 ± 0.08	0.80 ± 0.06
	2.52 ± 0.00	4.12 ± 0.00	20.00 ± 0.00	22.00 ± 0.00	20.64 ± 0.00	1.79 ± 0.05	0.73 ± 0.03
	2.66 ± 0.02	4.35 ± 0.00	26.00 ± 0.00	18.00 ± 0.00	20.32 ± 0.00	0.93 ± 0.01	0.47 ± 0.04

[†] Se muestran promedios y desviación estándar, n = 3.

Concentración total de ET en el suelo

Las concentraciones de Cd, Ni y Pb se encuentran dentro del valor considerado como normal en la Norma Mexicana (NOM-147). El análisis de la varianza (ANDEVA; Tabla 4) mostró diferencias altamente significativas entre la acumulación de los ET totales y el tiempo de riego. Sin embargo, el Cu, Zn, Ni y Pb tienen bajo nivel de asociación. El cadmio fue el único elemento que tiene alto nivel de asociación con relación al tiempo de riego (y = 3.68 + 0.699 x; $R^2 = 0.27$).



Tabla 4. Concentración total de elementos traza en suelo.

Zona	Cobre†	Zinc	Níquel	Plomo	Cadmio
(años)			mg kg ⁻¹		
27	E 4 E 9 : 9 4 E 9	460 = 4464 04		71.89±22.72	3.50±0.97
	54.50±21.50 a	160.74±64.31 a	33.34±5.85 b	а	С
35	19.60±6.30 b	64.21±21.73 b	28.42±3.45 b	51.79±6.34 b	5.44±0.74 b
		0		70.68±7.80	7.74±0.56
52	47.50±7.10 a	153.56±20.40 a	41.05±4.57 a	70.08±7.80 a	7.74±0.30 a
102				73.53±4.34	5.06±0.23
102	39.60±5.20 a	107.84±6.18 b	31.80±2.40 b	a	b
ANDEVA					
σ^2	144.125	1265.49	18.19	159.07	0.332
R^2	0.58	0.57	0.56	0.35	0.88
CV	29.79	29.25	12.67	18.83	10.48
DMS	15.33	45.44	5.35	16.11	0.74
F calculada	14.25	14.31	14.13	5.87	75.44
Pr > F	0.0001	0.0001	0.0001	0.0026	0.0001
Significancia	**	**	**	**	**
		CN = concentra	ción normal (mg kg ⁻¹)	
NOM 147	NI	NI	1600	400	37
Alloway (1995)	2 - 250	2 - 100	10 - 300	2 - 300	0.01 - 2.4
Adriano (2001)	2 - 250	17 - 50	1 - 900	2 - 300	0.01 - 2.0

[†] Se muestran promedios y desviación estándar, n=3. Letras distintas muestran diferencias significativas entre zonas según la prueba de Tukey (a=0.05). $\sigma^2=$ Varianza. $R^2=$ Coeficiente de correlación. CV = Coeficiente de variación. DMS= diferencia mínima significativa. NOM 147= Concentración total según la Norma Mexicana (SEMARNAT, 2007).

La concentración de Cu, Zn y Ni se comportó de manera semejante, tuvieron alta concentración en las parcelas de 25 y 52 años de riego, baja en las parcelas de 35 y media en los 102 años. El plomo se comporta diferente, las zonas de 27, 52 y 102 años son similares y la zona de 35 años es donde hay menor concentración. Sin embargo, en la zona de 27 años, la desviación estándar fue de 31% el valor del promedio, lo que indica mucha variación espacial. La baja concentración de Pb en la zona de 35 años se puede



explicar parcialmente, por el poco espesor del suelo y la textura franca arenosa. La roca madre influye y el bajo porcentaje de arcilla restringe la capacidad de adsorción de estos elementos en el suelo. Los contenidos de arcilla fueron de 34 a 40% en todas las parcelas con excepción de la parcela de 35 años que tuvo 18.3%.

La concentración de Cd es menor en la zona de 27 años y aumenta significativamente en las zonas de 35 y 52 años. Las concentraciones totales tuvieron la siguiente secuencia Zn > Pb > Cu > Ni > Cd. De acuerdo con los intervalos propuestos por Alloway (1995) y Adriano (2001) para los elementos Cu, Ni, Zn y Pb, las concentraciones en las cuatro zonas se encuentran dentro de los límites normales, con excepción de la concentración de Cd que está arriba del límite superior.

De las correlaciones entre variables se seleccionaron aquellas características o elementos cuyos coeficientes de correlación fuera mayor a 0.70, con una significancia de $a \le 0.05$, y que los datos se ajustaran a un fragmento de línea. Se encontró que la concentración de Cu tiene relación con el contenido de Pb, Zn y pH del suelo; asimismo la concentración de Cd está influenciada por el porcentaje de arcilla y años de riego.

Concentración extractable de ET

Las concentraciones extractables de Cu, Zn, Ni, Pb y Cd fueron distintas al menos en tres de los sitios muestreados. Cobre, Zn, Ni y Cd extractables muestran la misma tendencia que la concentración total, dependiendo de los años de riego (Tabla 5). Éstas son altas en las parcelas de 27 años, con coeficiente de regresión lineal, entre concentración total y extractable: $R^2 = 0.60$ y la ecuación y = 0.176+0.025x. Son menores en las de 35 años, cuyo coeficiente de regresión lineal entre total y extractable es $R^2 = 0.92$; y = 0.008+0.0329x. Para las parcelas de 102 años, el coeficiente de regresión lineal fue $R^2 = 0.804$; su ecuación es y = 0.201+0.126x. El Pb es alto en la parcela de 27 años, disminuye a los 35 y vuelve a aumentar a los 52; en la parcela de 102 años, tienen un valor medio. La desviación estándar en la zona de 27 años fue grande, lo que afecta notablemente la tendencia de la concentración de los ET con respeto al tiempo.



Tabla 5. Concentración extractable de elementos traza en suelo.

Zona	Cobre [†]	Zinc	Níquel	Plomo	Cadmio	
(años)	mg kg ⁻¹					
27				4.46±2.86	0.49±0.27	
27	6.25±3.48 a	17.12±11.2 a	1.61±0.80 a	a	a	
35				1.16±0.58	0.13±0.05	
33	0.80±0.44 b	2.56±1.08 b	0.63±0.20 c	b	b	
52				3.03±0.75	0.41±0.08	
32	6.27±1.80 a	17.34±2.75 a	1.29±0.07 ab	ab	a	
102				2.91±0.47	0.34±0.05	
102	3.26±1.03 b	10.82±3.60 a	0.98±0.22 bc	ab	a	
ANDEVA						
σ^2	4.14	37.2	0.18	74.44	0.021	
R^2	0.58	0.52	0.45	0.39	0.48	
CV	49.12	51.00	37.96	52.76	42.74	
DMS	2.60	7.79	0.55	1.95	0.19	
F calculada	15.15	11.71	8.74	7.05	10.16	
Pr > F	0.0001	0.0001	0.0002	0.0009	0.0001	
Significancia	**	**	**	**	**	
	NT= concentraciones tóxicos (mg kg ⁻¹)					
Ankerman y Large (1974)	> 2.5	> 8	NP	NP	NP	

[†]Se muestran promedios y desviación estándar, n=3. Letras distintas muestran diferencias significativas entre zonas según la prueba de Tukey (a=0.05). $\sigma^2=$ varianza. $R^2=$ coeficiente de correlación. CV = coeficiente de variación. DMS= diferencia mínima significativa. NP = no propuesto.

La disponibilidad de ET en el suelo, tiene el siguiente orden Zn > Cu > Pb > Ni > Cd (Tabla 6). Las líneas de correlación entre las concentraciones total y extraíble de cada elemento fueron: y = 0.15x - 6.75 con $R^2 = 0.98$ para Zn; y = 0.16x - 2.63 con $R^2 = 0.92$ para Cu; y = 0.11x - 4.55 con $R^2 = 0.70$ para Pb; y = 0.0.5x - 0.42 con $R^2 = 0.34$ para Ni y para Cd y = 0.01x - 0.40 con $R^2 = 0.02$.

Analizando todos los elementos, las zonas que tienen mayor cantidad disponible son las de 27 y 52 años, en contraste, la zona de 35 años es donde hay menor disponibilidad de ET. Con excepción de la zona de 35 años, el Cu y Zn se encontraron en concentraciones muy altas de acuerdo con las



categorías propuestas por Ankerman y Large (1974). Estas categorias se usan para clasificar la concentración de nutrientes extractables con DTPA como criterio para la fertilidad del suelo.

La correlación observada implica que están interrelacionados debido a su origen, aunque el tiempo de riego, así como sus características físico-químicas no tuvieron relación lineal con la concentración extractable de estos ET. Contrario a lo propuesto en la hipótesis de trabajo, la concentración de los ET no aumentó en las parcelas con mayor tiempo de riego, sino que la concentración de algunos elementos fue menor. Un comportamiento similar observaron Fuentes, Lorens, Saez, Aguilar, Perez-Martín, Ortuño y Meseguer (2006), durante el compostaje de lodos residuales que contienen ET; el lodo menos mineralizado tuvo mayor disponibilidad de éstos. Las fracciones disponibles son relativamente bajas, lo que coincide con lo observado por Maiz et al. (2000) en suelo donde se aplicaron los lodos residuales.

Concentración de elementos traza en material vegetal

Se observó acumulación significativa de los ET en material vegetal con relación al tiempo de riego. La concentración de Cu, Ni y Pb tiene alto nivel de asociación con el tiempo de riego. La secuencia de acumulación en el material vegetal fue la siguiente: Zn> Ni > Pb > Cu > Cd.

Las plantas de la zona de 35 años presentan menor acumulación de Cu y Zn, mientras que las plantas de las zonas de 52 y 102 años tuvieron la mayor concentración (Tabla 6). Las plantas que crecieron en la zona de 102 son las que tuvieron mayor acumulación de Ni y Pb. Para el caso de la concentración de Cd no fue posible observar alguna correlación, ya que los valores en la planta estuvieron cercanos al límite de detección. Considerando todos los

elementos, la zona donde hay mayor acumulación de éstos es en el material

Tabla 6. Concentración de elementos en material vegetal.

Zona	Cobre†	Zinc	Níquel	Plomo	Cadmio
(años)			mg kg ⁻¹		

vegetal de la zona de 102 años. Conforme a los parámetros



27	8.38±0.79 b	147.73±43.80 a	45.93±8.23 c	25.63±2.14 b	0.04±0.01 b
35	5.58±0.93 c	90.97±19.23 b	58.85±4.41 b	28.03±1.21 b	0.05±0.01 a
52	10.65±0.90 a	149.27±6.94 a	54.80±3.65 b	12.61±3.64 c	0.04±0.00 a
102	10.52±0.32 a	141.50±4.75 a	68.97±3.82 a	35.06±3.12 a	0.05±0.00 a
DMS	1.51	8.41	6.69	6.53	0.009
		Concentracione	s normales (r	ng kg ⁻¹)	
KP	5 - 30	27 - 150	0.1 - 5	5 - 10	0.05 - 2.00
Adriano (2001)	6 - 40	6 - 200	0.1 - 4.0	2.5 - 3.6	0.01 - 3.80

 $^{^{\}dagger}$ Se muestran promedios y desviación estándar, n=3. Letras distintas muestran diferencias significativas entre zonas según la prueba de Tukey (a=0.05). KP = Kabata-Pendias (2011).

propuestos por Kabata-Pendias (2011), se identificaron altas concentraciones de Zn en las plantas de las parcelas de 27, 52 y 102 años. Con respecto al Ni y Pb en las plantas de todas parcelas se encontró concentración por encima de los valores normales propuestos (Adriano, 2001).

Los ET esenciales (micronutrientes) se requieren en pequeñas cantidades por los cultivos, pero si pasan cierto umbral se vuelven tóxicos (Alloway, 1995), por ello, el efecto benéfico de su adición al suelo con las aguas residuales se pierde al superar este umbral. Algunos autores (Cajuste et al., 1991) reportaron que en esta zona de estudio, con uso de aguas residuales no tratadas durante varias décadas, las concentraciones de ET se han incrementado a través de los años de uso. Sin embargo, con base en la literatura, tales concentraciones no alcanzan valores fitotóxicos, lo que concuerda con lo mencionado por Christou et al., (2014) en suelos regados por algunas décadas con agua que lleva ET. De acuerdo con los resultados obtenidos en esta investigación se observa que la concentración de Pb y Ni en material vegetal ha superado los límites considerados como normales en suelos agrícolas. Con base en los intervalos propuestos por Benton et al. (1991) como suficientes para cultivo de maíz, la concentración de Cu en tejido vegetal está dentro de ese intervalo, sin embargo, el Zn rebasa estos niveles.



Se buscó la posible correlación entre el contenido de ET en material vegetal con el tiempo de riego y las características fisicoquímicas, pero no se encontraron coeficientes de determinación y correlación mayores a 0.70, ni los resultados se ajustaron a un modelo lineal, para ningún elemento analizado. Esto concuerda con la observación hecha por varios autores (Kabata-Pendias, 2011) sobre la multiplicidad de factores que controlan la entrada de estos elementos a la planta.

Factor de bioacumulación (FB)

La secuencia de concentración extraíble de ET del suelo fue Zn > Cu > Pb > Ni > Cd, la cual es diferente a la secuencia de concentración detectada en el tejido vegetal Zn > Ni > Pb > Cu > Cd y a los resultados obtenidos en la bioacumulación Ni > Zn > Pb > Cu > Cd (Tabla 7). Asumiendo que los ET extraíbles son los disponibles para las plantas y también los más móviles (Kabata-Pendias, 2011), entonces el de mayor disponibilidad fue el Zn. De acuerdo con los resultados obtenidos, los valores más altos de bioacumulación se encuentran en las plantas de la zona de 35 años, que corresponden a los suelos con menor porcentaje de arcillas; los elementos Ni, Zn, Pb y Cu fueron los que más se acumularon.

Distribución de ET en las fracciones del suelo

Se observaron diferencias altamente significativas en la concentración de Cu, Zn, Ni, Pb y Cd en las fracciones del suelo, con relación a los años de riego y que existe alto nivel de asociación entre las variables. La mayor proporción de estos elementos se asocia con las fracciones estables, lo que coincide con lo observado con Maiz, Arambarri, Garcia y Millán, (2000). No se encontró Cu en las fracciones: intercambiable y sorbida. Este elemento se encuentra en mayor proporción en las fracciones unidas a materia orgánica (33% – 41%), carbonatos (33% – 40%) y la residual (27% – 31%), comportamiento



similar al reportado por Maiz *et al.* (2000); asimismo, cada fracción se comporta de forma diferente en las tres zonas (Figura 1).

Tabla 7. Factor de bioacumulación en plantas de maíz producidas en suelos con diferentes años de riego con aguas residuales.

z ona (Cobre†	Zinc	Níquel	Plomo	Cadmio
años)					
27	5.10±0.17	57.46±8.79	99.79±2.30	40.07±1.70	0.31±0.02
27	1.16±0.06	9.26±0.43	22.21±0.47	4.24±0.27	0.06±0.01
27	0.80±0.05	3.92±0.26	16.59±1.20	3.54±0.08	0.04±0.002
35	20.91±1.16	50.26±4.21	129.29±13.65	62.67±1.37	0.64±0.07
35	5.70±0.26	29.19±1.06	69.00±2.66	22.93±1.70	0.35±0.02
35	5.42±0.25	37.52±1.72	104.45±9.38	15.39±0.38	0.33±0.02
52	1.39±0.02	7.92±0.27	41.21±0.32	4.25±0.08	0.11±0.00
52	2.23±0.04	10.98±0.15	45.52±1.85	7.62±0.36	0.14±0.01
52	1.75±0.08	7.58±0.25	40.68±0.95	2.14±0.02	0.09±0.00
102	3.42±0.22	12.34±0.87	61.74±2.17	12.81±0.74	0.14±0.00
102	2.39±0.04	9.99±0.47	64.52±3.28	9.67±0.42	0.12±0.01
102	2.89±0.51	11.95±0.80	61.29±1.53	10.37±0.83	0.12±0.01
† Se	muestran pro	omedios y des	sviación estánda	ır, n=3	

En el fraccionamiento realizado por Flores *et al.* (1997), en la zona de estudio, pero en distintos sitios, se encontraron concentraciones más altas de Cu en cada una de las fracciones. Además, hay coincidencia en la acumulación de Cu en las fracciones orgánica y de carbonatos. La materia orgánica reacciona con los metales, formando complejos y quelatos; la estabilidad de esos complejos con la materia orgánica es la siguiente: Cu > Fe > Mn = Co > Zn (Martínez y McBride, 1999). Otros trabajos también reportan comportamiento parecido (Maiz *et al.*, 2000) cuando se introducen ET con lodos residuales. Esto contrasta con su comportamiento en suelo con alto contenido de sales (Norrström & Jacks, 1998).



El Zn se comporta igual en las tres zonas de estudio (Figura 1b). Este elemento está retenido en alto porcentaje en las fracciones que se pueden considerar más estables, como son carbonatos (13% - 35%) y residual (60% - 85%). Las fracciones disponibles muestran bajos porcentajes (2% - 3%), lo que indica baja disponibilidad en el suelo (Norrström & Jacks, 1998). En contraste Maiz et al. (2000) reportaron mayor proporción lábil de este elemento. En la zona de estudio, Prieto-García et al. (2007) encontraron concentraciones menores de Zn; estos autores describen mayor acumulación en las fracciones orgánica y carbonatos. Del mismo modo, Flores et al. (1997) observaron concentraciones más altas de Zn que las encontradas en las zonas de 27 y 102 años. En esta investigación se muestra que el Zn se acumula en las fracciones residual y unida a carbonatos, aparentemente debido al pH alcalino que predomina en las parcelas. Kabata-Pendias (2011) mencionó que las condiciones de alcalinidad en las que se encuentran los suelos calcáreos, debido al elevado contenido de carbonatos favorecen la precipitación del Zn como hidróxido. La solubilidad del Zn es dependiente del pH, por lo que su disponibilidad para las plantas en suelos alcalinos es baja (Lindsay, 1979).

El Ni se comporta diferente en las primeras tres fracciones con respecto a los otros elementos (Figura 1c). En la zona de 27 años no se encontró presencia de este elemento en la fracción intercambiable. El Ni está retenido en alto porcentaje en las fracciones unidas a carbonatos (8% - 25%) y residual (40% - 72%), las fracciones disponibles muestran bajos porcentajes, lo que contrasta con lo mencionado por Kierczak *et al.* (2008) quienes observaron de 89% a 100% de disponibilidad.

El Pb se encuentra en mayor porcentaje en las fracciones residual (37% - 54%) y carbonatos (12% - 51%); y en menor concentración en las fracciones disponibles (8% - 33%; Figura 1d). Lo cual coincide con lo observado por Prieto et al. (2007) en el DDR 003; quienes reportaron concentraciones más altas de Pb en su fraccionamiento. De igual forma mayor acumulación en las fracciones orgánica, residual y carbonatos. También coincide con lo observado por Shu-xuan, Wang, Li, Gao y Sun, (2014) en suelos circundantes a residuos de minas y en suelos enmendados con lodos residuales (Maiz et al., 2000). Sin embargo, Flores et al. (1997) encontraron menor cantidad de Pb en sus fracciones disponibles y alto porcentaje en las fracciones orgánica y carbonatos.

La zona de 27 años tiene mayor porcentaje de Cd en las fracciones disponibles; intercambiable (15% - 24%), sorbida (2% - 5%) y orgánica (16% - 29%); sin embargo, en las zonas de 35 y 102 años (b, c) las



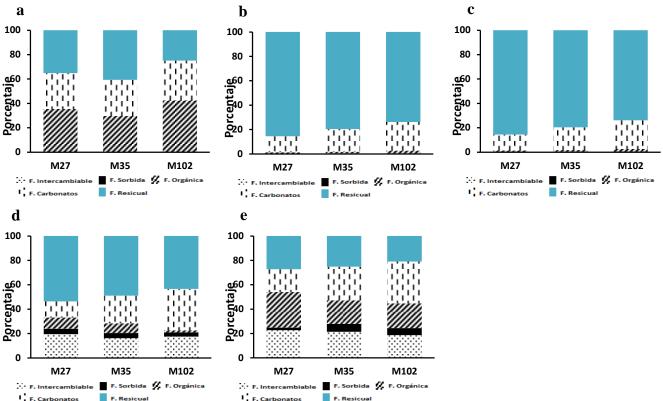
fracciones estables carbonatos (23% - 8%) y residual (17% - 21%) son las que tienen mayor porcentaje (Figura 2e), esto concuerda con lo observado por Norrström y Jacks, (1998). Las fracciones estables de este elemento son superiores a las disponibles. Flores et al. (1997) reportaron concentraciones más bajas de Cd y mayor porcentaje en las fracciones orgánica y carbonatos; sin embargo, Prieto et al. (2007) reportaron concentraciones más altas en su fraccionamiento y mayor porcentaje en las fracciones residual, intercambiable y de carbonatos; por lo que se coincide con estos dos autores que el Cd se encuentra distribuido en las fracciones de carbonatos, residual, orgánica y extractable. En contraste Maiz et al. (2000) encontraron de 30% a 80% de Cd biodisponible.

No se encontró Cu en las dos primeras fracciones (Figura 2a); sin embargo, el Cu parece aumentar con relación a los años de riego. Las fracciones de Cu unidas a materia orgánica, carbonatos y la residual fueron significativamente distintas entre sí. La porción unida a carbonatos fue menor que la residual y esta última menor que la orgánica. Este comportamiento del Cu en la fracción orgánica y residual coincide con lo reportado por Flores *et al.* (1997) en la zona de estudio, quienes describen concentraciones variables conforme aumentó el tiempo de riego, pero contrasta con lo reportado por Maiz *et al* (2000) quiénes registraron entre 16% y 18% como unido a las fracciones disponibles.

La concentración de Zn es diferente en cada una de las fracciones, pero es mayor con relación a los años de riego, en las fracciones unidas a carbonatos, orgánica y residual; la fracción residual es la predominante. La zona de 102 años es donde hay mayor acumulación de Zn en las últimas cuatros fracciones (Figura 2b).



Figura 1. Porcentaje de las concentraciones de (a) cobre, (b) zinc, (c) níquel, (d) plomo y (e) cadmio en cinco fracciones (intercambiable, sorbida, orgánica, carbonatos y residual) químicas del suelo, en parcelas de maíz de tres zonas con diferente tiempo (años) de riego con aguas residuales en el DDR 003 Tul^



De manera similar, el comportamiento del Ni es diferente entre las fracciones, pues no parece incrementar con relación al tiempo de riego en las fracciones intercambiable, sorbida y residual. Aunque, los años de riego influyen en la fracción orgánica; ya que la concentración disminuye conforme aumenta el tiempo; también en la fracción de carbonatos esto ocurre de forma inversa, lo que implica estabilización. El factor pH influye en la movilidad de este elemento, las parcelas de este estudio tienen pH alcalino de 7.89 a 8.24, por lo que los ET se encuentran en mayor porcentaje en las fracciones estables, en contraste Maiz *et al.* (2000), observaron mayor disponibilidad (7% - 11%) en un suelo neutro. La precipitación de carbonatos e hidróxidos metálicos incrementa al subir el pH, en un medio



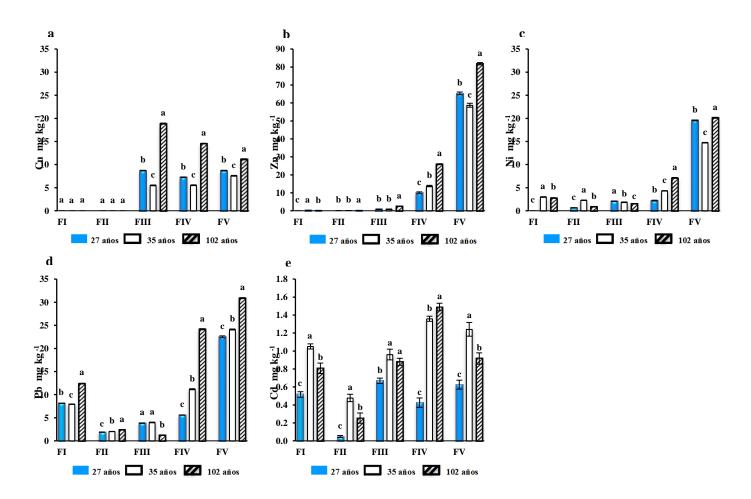
moderadamente alcalino se produce la precipitación de los metales formando complejos con los carbonatos e hidróxidos (Lidsay, 1978).

Se observó tendencia a incrementar la concentración de Pb, con relación al tiempo en la fracción unida a carbonatos, en contraste, disminuyeron las concentraciones unidas a materia orgánica y residual. El porcentaje en las fracciones disponibles disminuyó conforme fue aumentando el tiempo de riego pero incrementó en las fracciones estables (Figura 2d). Esto concuerda con lo observado por Ritchie y Sposito (1995) quienes reportaron que el Pb introducido al suelo con lodos residuales se asoció con las fracciones reducible y oxidable. Similar comportamiento se reportó para la distribución de Cu, y Zn en un suelo de zona árida (Sposito et al., 1982). Kabata-Pendias (2011) mencionó que el Pb a pH menor de ocho está en forma de Pb^{2+,} lo cual es disponible para la planta, pero con pH mayor de ocho se encuentra como PbCO₃, esta forma química es estable en el suelo. Los metales unidos a la fracción residual predominan en los elementos medidos (Sposito et al., 1982). De la misma manera coincide con la observación de Adriano (2000) y la de Shu-xuan et al. (2014), con respecto a que las formas intercambiables de metales en el suelo raramente exceden 10% del total.

El comportamiento del Cd es igual en las fracciones intercambiable, sorbida y residual; en la zona de 35 años es donde hay mayor concentración, mientras en la zona de 27 años la menor. El Cd asociado con la fracción orgánica las zonas de 35 y 102 años son iguales estadísticamente. En cambio, la proporción asociada con la fracción de carbonatos se va incrementando conforme aumenta el tiempo de riego (Figura 2e). La relación las formas estables es determinante para la estabilización (Shu-xuan *et al.*, 2014). La coprecipitación de los metales sobre carbonatos es muy importante en suelos de zonas semiáridas y áridas (en suelos formados a partir de calcitas). En el caso del Cd la precipitación del CdCO₃ suele acompañarse con la adsorción química y remplazamiento de éste, por sustitución isomórfica en el cristal de la calcita. Asimismo, es fuertemente adsorbido por la materia orgánica del suelo y los coloides inorgánicos.



Figura 2. Concentraciones de cobre (a), zinc (b), níquel (c), plomo (d) y cadmio (e) en las fracciones (FI = intercambiable, FII = sorbida, FII = orgánica, FIV = carbonatos y FV = residual), en suelo de tres zonas con diferente tiempo de riego con aguas residuales. Letras distintas entre zonas muestran diferencias significativas según Tukey (a = 0.05). Las barras representan la desviación estándar.



Cobre, Zn, Pb y Cd tienen baja movilidad en el suelo, debido a que son fuertemente adsorbidos, también forman precipitados insolubles con los carbonatos en el suelo; Kierczak et al. (2008) reportaron un comportamiento similar. Las condiciones alcalinas de las zonas áridas y semiáridas pueden favorecer la adsorción o precipitación de los metales en forma de carbonatos,



óxidos e hidróxidos. Los carbonatos metálicos son muy poco solubles, observe las constantes de solubilidad (Lindsay, 1979), por lo que se espera que debido a la alta proporción de carbonatos en los suelos sea una de la formas en que se acumulen estos elementos en el suelo.

$$\begin{array}{ll} CuCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Cu^{2+} + CO_2 + H_2O. & \text{Kog} = 8.52 \\ ZnCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + CO_2 + H_2O. & \text{Kog} = 7.91 \\ PbCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + CO_2 + H_2O. & \text{Kog} = 4.65 \\ CdCO_3 + 2H^+ \leftrightarrow Cd^{2+} + CO_2 + H_2O. & \text{Kog} = 6.16 \end{array}$$

El comportamiento de las fracciones disponibles de los ET tienen es afectada por el manejo (cultivo, mezclado mecánico, aportación de materia orgánica y fertilización), así como el tiempo y cantidad de agua que se utilice para riego (lamina de riego), características físicas y químicas del suelo (textura, pH, fosfatos, carbonatos y material parental). Es por ello que no hay tendencia a incrementar o disminuir en ciertos elementos, pero el factor tiempo de riego se ve reflejado en la fracción de carbonatos, debido al material parental que tienen las zonas; los elementos Zn, Ni, Pb y Cd se han incrementado con la antigüedad de riego.

Xiu-Ping, Kerrich, y Hendry (1999) mencionaron que para evaluar la precisión de los resultados obtenidos en el fraccionamiento se compara la suma de las fracciones con la concentración total. Los resultados obtenidos son considerados satisfactorios si la suma de las fracciones extraídas se encuentra en un intervalo de variación no superior a ±10% del valor total de la muestra inicial. La eficiencia experimental al usar el método de Sposito *et al.* (1982) en este trabajo fue de 86% a 99% para Cu; de 99% para Zn; de 86% a 99% para Ni, de 91% a 98% para Pb y para Cd de 83% a 99%, por lo que se considera que este método es satisfactorio para suelos agrícolas, pero para mayor extracción se sugiere modificar el extractante utilizado en este método en la fracción sorbida, posiblemente con una solución electrolítica de sal neutra.

La concentración de ET en material vegetal y la extractable en suelo se relaciona con las fracciones disponibles, así como las fracciones estables con el contenido total en el suelo. Es por ello que se realizaron correlaciones entre fracciones y concentraciones en suelo y material vegetal donde se encontró que Cu (y = 2.7169x + 6.488; p = 0.999); Ni (y = 1.433x + 1.433x +



23.423; p=0.764), y Pb (y=1.474x+34.20; p=0.988) totales se asocian con la fracción de carbonatos, así como Cu (y=0.266x-0.517; p=0.998) y Zn (y=7.517x-4.020; p=0.998) extractables con la fracción orgánica. La concentración residual de los elementos se relacionó con la concentración total: Cu_{res} = 2.716x+6.71; p=0.999; Zn_{res} = 2.358x+48.10; p=0.932; Ni_{res}=1.433x+23.43; p=0.764; Pb_{res}=1.474x+37.204; p=0.988; Cd_{res}=2.490x+1.99; p=0.916. Los elementos que tuvieron correlación (> 0.8) con material vegetal fue: Ni con carbonatos, Pb con intercambiable y Cd con intercambiable y residual.

Conclusiones

El uso de aguas residuales no tratadas ha incrementado la concentración de ET en los suelos muestreados, pero en forma inconsistente; quizás la veracidad del tiempo de riego que se tiene registrado y la precisión del tipo de riego no es buena.

La concentración total de Cd y la extractable de Cu y Zn en suelo se encontraron en concentraciones más altas que las consideradas normales, así como Zn, Ni y Pb en material vegetal. El tiempo de riego con agua residual afecta la distribución de los ET en las fracciones del suelo. El pH, textura, materia orgánica y la capacidad de intercambio catiónico pueden influir fuertemente en la disponibilidad y acumulación de los elementos. En general Zn, Ni, Pb y Cd tienen variación en sus fracciones disponibles, pero en general se han incrementado en las fracciones estables del suelo (carbonatos y residual). Las plantas de maíz acumularon Cu, Zn, Ni y Pb en la parte aérea, sin embargo, es necesario analizar la tasa de translocación al fruto.

Agradecimientos



El segundo autor recibió una beca del CONACYT para estudios de maestría con este trabajo. Se reconoce financiamiento parcial por CP y las facilidades otorgadas por el DDR para esta investigación.

Referencias

- Adriano, C. D. (2001). *Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals* (2nd ed.). New York,
 United States of America: Springer-Verlag.
- Alloway, B. J. (1995). *Heavy metals in soils*. London, England: Chapman and Hall Blackie A & P.
- Ankerman, D., & Large, R. (1974). Soil and plant analysis. New York, USA: Agricultural laboratories.
- Benton, J. Jr., Wolf, B., & Mills, H. A. (1991). Plant analysis handbook. A practical sampling, preparation, analysis and interpretation guide. USA: Micro-macro publishing Inc.
- Bremner, J. M. (1965). Total nitrogen. In: Black C. A. (ed.). *Methods of soil analysis Part 2. Agronomy 9* (pp. 1149-1178). Madison, Wisconsin, USA: American Society of Agronomy.
- Cajuste, L. J., Carrillo, G. R., Cota, G. E., & Laird, R. J. (1991). The distribution of metals from wastewater in the Mexican Valley of Mezquital. *Water, Air and Soil Pollution*, 57, 763-771.
- Chang P. J., Kim Y., & Kim K. W. (2005). Concentrations of arsenic and heavy metals in vegetation at two abandoned mine tailings in South Korea. *Environmental Geochemistry and Health*, 27, 109-119.
- Chávez, A., Rodas, K., Prado, B., Thompson, R., & Jiménez, B. (2012). An evaluation of the effects of changing wastewater irrigation regime for the production of alfalfa (Medicago sativa). *Agricultural Water Management, 113*, 76–84. DOI:10.1016/j.agwat.2012.06.021.
- Chaidez, C., Soto M., & Jiménez M. (2014). Water: Waste, Recycling and Irrigation in Fresh Produce Processing. Global Safety of Fresh Produce. DOI:10.1533/9781782420279.2.119.
- Christou, A., Eliadou, E., Michael, C., Hapeshi, E., & Fatta-Kassinos, D. (2014). Assessment of long-term wastewater irrigation impacts on the soil geochemical properties and the bioaccumulation of heavy metals to the



- agricultural products. *Environmental Monitoring and Assessment*, 186(8), 4857–4870. DOI:10.1007/s10661-014-3743-4.
- Cifuentes, E., Eliadou, E., Michael, C., Hapeshi, E., & Fatta-Kassinos Á. H. (1993). Problemas de salud asociados al riego agrícola con agua residual en México. Salud Pública de México, 35, 614-619.
- Cresser M. S., & Parson J. W. (1979). Sulphuric perchloric acid digestion of plant material for nitrogen determination. *Analytica Chimica Acta*, 109, 431-436.
- Daniel, T. C., Sharpley, A. N., & Lemunyon, J. L. (1998). Agricultural phosphorus and eutrophication: A symposium overview. *Journal of Environmental Quality*, 27, 251-257.
- EPA, United States Environmental Protection Agency. (1996). *Method 3050B. Acid digestion of sediments sludges and soils*. USA:United States Environmental Protection Agency.
- Flores, D. L., Blas, G., Hernández, S. G., & Alcalá, M. R. (1997). Distribution and sequential extraction of some heavy metals from soil irrigated with wastewater from Mexico City, *Water Air Soil Poll*, 98, 105-117.
- Fuentes, A., Lorens, M., Saez, J., Aguilar, M. I., Perez-Martín, A. B., Ortuño, J. F., Meseguer, V. F. (2006). Ecotoxicity, phytotoxicity and extractability of heavy metals from different stabilized sewage sludge. *Environmental Pollution*, 143(2), 355-360.
- González-Flores, E., Tornero-Campante, M. A., Sandoval-Castro, E., Pérez-Magaña A., & Gordillo-Martínez, A. J. (2011). Biodisponibilidad y fraccionamiento de metales pesados en suelos agrícolas enmendados con biosólidos de origen municipal. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 27(4), 291-301.
- Gutiérrez Ruiz, M. E., Siebe, Ch., & Sommer, I. (1994). *Environmental aspects of land application of wastewater from Mexico City metropolitan area: a bibliographical review and analysis of implications*. 15th World Congress of Soil Science. Transactions. 3a: 445-46
- He, Z. L., Zhou, Q. X. & Xie, Z. M. (1998). Chemical equilibrium of beneficial and pollution elements in soil. *Chinese Environmental Science Press*.
- Hernández-Silva, G., Flores-Delgadillo, L., Maples-Vermeersch, M., Solorio-Munguía, J. G., & Alcalá-Martínez, J. R. (1994). Riesgo de acumulación de Cd, Pb, Cr y Co en tres series de suelos del DR03, estado de Hidalgo, México. Revista Mexicana Ciencias Geológicas, 11(1), 53-61.



- Hazelton, P. & Murphy, B. (2007). *Interpreting soil test results. What do all the numbers mean?* (3rd ed). Australia: CSIRO Publishing.
- SEMARNAT, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2007). NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004, Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo, hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio.

 Recuperado de https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1392/1/nom-147-semarnat_ssa1-2004.pdf.
- Kabata-Pendias, A. (2011). *Trace elements in soils and plants* (4th ed.). Florida, USA: CRC Press LLC.
- Kizilogli, F. M., Turan, M., Sahin, U., Kuslu, Y., & Dursun A. (2008). Effects of untreated and treated wastewater irrigation on some chemical properties of cauliflower (*Brassica olerecea* L. var. botrytis) and red cabbage (*brassica olerecea* L. var rubra) grown on calcareous soil in turkey. *Agricultural Water Management*, 95(6), 716-724.
- Kierczak, J., Neel, C., Aleksander-Kwaterczak, U., Helios-Rybicka, E., Bril, H., & Puziewicz, J. (2008). Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach. *Chemosphere*, 73(5), 776-784.
- Lindsay, W. L. (1979). Chemical equilibria in soils. New York, USA: John Wiley.
- Lindsay, W. L., & Norvell, W. A. (1978). Development of a DTPA Soil Test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42, 421-428.
- Lucho-Constantino, C. A., Prieto, F., del Razo, L. M., Rodríguez-Vázquez, R., & Poggi-Varaldo, H. M. (2005). Chemical fractionation of boron and heavy metals in soils irrigated with wastewater in central Mexico. *Agriculture Ecosystem & Environment*, 108, 57-71.
- Maiz, I., Arambarri, I., Garcia, R., & Millán, E. (2000). Evaluation of heavy metals availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis. *Environmental Pollution*, 110(1), 3–9.
- Mohammad, M. J., & Mazahreh, N. (2003). Changes in soil fertility parameters in response to irrigation of forage crops with secondary treated wastewater. *Communications in Soil Science Plant Analysis*, 34, 1281-1294.
- Mohammad, R. M. J., Hinnawi, S., & Rousan, L. (2007). Long term effect of wastewater irrigation of forage crops on soil and plant quality parameters. *Desalination*, *215*(1-3), 143–152. DOI:10.1016/j.desal.2006.10.032



- Nelson, D. W., & Sommers, L. E. (1982). Total carbon, organic carbon, and organic matter, in: A.L. Page (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part II, 2nd ed. Agronomy 9, 539–580. http://www.cenicana.org/investigacion/seica/imagenes_libros/2010/methods __of_soil_analysis_part2.pdf
- Norrström, A. C., & Jacks, G. (1998). Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving de-icing salts. *The Science of the Total Environment*, 218, 161-174.
- Prieto-García, F., Lucho-Constantino, C. A., Pogg-Valardo, H., Álvarez-Suárez, M., & Barrado-Esteban, E. (2007). Caracterización fisicoquímica y extracción secuencial de metales y elementos trazas en suelos de la región Actopan-Ixmiquilpan del distrito de riego 03, Valle de Mezquital, Hidalgo. *Ciencia Ergo Sun*, 14(1), 69-80.
- Ritchie, G. S. P., & Sposito, G. (1995). Speciation in soils. En: Ure, A. M., & Davidson C. M. (eds.) Chemical Speciation in the Environment (pp. 201-233). Londres, Inglaterra: Blackie Academic y professional.
- Rowell, D. L. (1996). *Soil Science. Methods & Applications*. Edinburgh, UK: Longman Group UK Ltd.
- Sposito, G., Lund, L. J., & Chang, A. C. (1982). Trace metal chemistry in arid zone field amended with sewage sludge: I Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. *Soil Science Society of American Journal*, 46(2), 260-264.
- Shu-xuan, L., Wang, X., Li, Z., Gao, N. & Sun, H. (2014). Fractionation of heavy metals in contaminated soils surrounding non-ferrous metals smelting area in the North China Plain. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 26, 59-64.
- Fu-Yen, T. (2005). *Environmental chemistry: Chemistry of Major Environmental Cycles*. London, England: Imperial College Press.
- Westerman, R. L. (1990). *Soil Testing and plant analysis* (3^{er} ed.). Madison, Wisconsin. USA: Soil Science Society of America o Williams & Wilkins.
- Xiu-Ping, Y., Kerrich, R., & Hendry, M. J. (1999). Sequential leachates of multiple grain size fractions from a clay-rich till, Saskatchewan, Canada: implications for controls on the rare earth element geochemistry of porewaters in an aquitard. *Chemical Geology*, 158(1-2), 53-79.