



COLEGIO DE POSTGRADUADOS

INSTITUCIÓN DE ENSEÑANZA E INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS AGRÍCOLAS

CAMPUS MONTECILLO

POSTGRADO DE EDAFOLOGÍA

**ACUMULACIÓN, BIODISPONIBILIDAD Y
FRACCIONAMIENTO DE ELEMENTOS TRAZA
EN SUELOS AGRÍCOLAS IRRIGADOS CON
AGUAS RESIDUALES**

MAGDALENA CERÓN LAZCANO

T E S I S

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL
PARA OBTENER EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

MONTECILLO, TEXCOCO, ESTADO DE MÉXICO

2014


La presente tesis titulada: "Acumulación, biodisponibilidad y fraccionamiento de elementos traza en suelo agrícolas irrigados con aguas residuales" realizada por la alumna Magdalena Cerón Lazcano bajo la dirección del consejo particular indicado, ha sido aprobada por el mismo y aceptada como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS

EDAFOLOGÍA

CONSEJO PARTICULAR

CONSEJERO



Dr. Rogelio Carrillo González.

ASESORA



Dra. Ma. del Carmen A. González Chávez

ASESOR



Dr. José Luis García Cué

ASESOR



M.C. Jaime Cruz Díaz

Montecillo, Texcoco, estado de México, abril de 2014.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada para realizar mis estudios de postgrado.

Al Colegio de Postgraduados y especialmente al área de Edafología, por brindarme la oportunidad de crecer profesionalmente.

A la área de química del programa de Edafología por facilitar sus laboratorios e instalaciones para el desarrollo de esta investigación.

Al Dr. Rogelio Carrillo González por su dirección, orientación y asesoramiento en el desarrollo de esta investigación.

A la Dra. Ma. del Carmen González Chávez por su asesorías, aportaciones y disponibilidad para el término de la presente tesis.

Al Dr. José Luis García Cué por la asesoría estadística, consejos y aportaciones atinadas, así como el tiempo compartido para la elaboración de este trabajo.

Al M.C. Jaime Cruz Díaz por la asesoría técnica para los realizar los análisis químicos.

A la Dra. Antonia Macedo Cruz por participar como sinodal en mi examen de grado.

Al C. Bibiano Ramírez Vega del laboratorio de química de suelos, por su apoyo técnico.

A los M. C. Patricio Sánchez y Sria. Carmelita Bojorges Bautista por su amistad y consejos durante mi estancia en esta institución.

A mí querida amiga Ma. Concepción Oseguera Álvarez por acompañarme en esta travesía y por todos los momentos compartimos.

A mis nuevos amigos y con quienes pasé momentos gratos Ariadna Sánchez, Alejandro Ruiz, Alma Cuellar, Víctor M. Duarte, Giovana Vargas, Tania González, J. Pablo Gutú, Stefani Perea, J. Alfredo Noguez, Miriam A. Martínez, Ma. Isabel Hernández, Eréndira Carmona, Magnolia Meléndez, Lucia Millán, Berenice List, Abigail Montalvo, Martin Aquino, Ángel Ríos, Emmanuel López, Antonio López Galindo y Omar Contreras Carballo.

DEDICATORIAS

A mi ser supremo por su gran amor para conmigo y bendecirme cada día, así mismo por darme la oportunidad de lograr una meta más en mi vida profesional.

A mi madre Gloria Lazcano Arteaga, por darme la vida y alentarme a seguir siempre adelante, mi guerrera y gran ejemplo de vida.

A mis hermanas Susana, Ingrid, Lorena y Claudia por su apoyo incondicional y porque nunca me han cortado las alas para lograr mis sueños día a día, así como sus consejos y momentos compartidos, las amo.

A mis sobrinos Silvino, Eduardo, Jaciel, Juan Antonio, José Hiram y Augusto Yazid, mis seis grandes amores, los amo enanos.

A mi tío Raymundo Contreras por su apoyo y motivación para seguir a adelante

A mi padre Armando Cerón Cortés (†), donde quiera que te encuentres viejo.

Magdalena

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	I
DEDICATORIAS.....	II
CONTENIDO.....	III
INDICE DE FIGURAS	VII
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.1 Objetivo general	3
1.1.1 Objetivos particulares.....	3
1.2 Hipótesis general	3
1.2.1 Hipótesis particulares	3
CAPITULO 2. BIODISPONIBILIDAD Y ACUMULACIÓN DE	4
ELEMENTOS TRAZA.....	4
RESUMEN.....	4
2.1 INTRODUCCIÓN.....	4
2.2 REVISIÓN DE LITERATURA	5
2.2.1 El agua residual y la agricultura	5
2.2.2 El uso de agua residual en México	7
2.2.3 Estudios realizados sobre la contaminación del suelo en el Valle del Mezquital.....	13
2.2.4 Contaminación por elementos traza	15
2.2.5 Presencia de elementos traza en el suelo	17
2.2.6 Disponibilidad y acumulación de elementos traza	20
2.2.7 Factores del suelo que afectan su acumulación y disponibilidad.....	21
2.2.7.1 pH	21
2.2.7.2 Textura y estructura.....	22
2.2.7.3 Materia orgánica.....	23
2.2.7.4 Capacidad de intercambio.....	23
2.2.7.5 Condiciones redox.....	24
2.2.7.6 Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn	24
2.2.7.7 Carbonatos	25
2.2.8 Efectos de los elementos traza	25
2.2.8.1 Plomo	25

2.2.8.2 Cobre.....	26
2.2.8.3 Cadmio.....	27
2.2.8.4 Níquel.....	28
2.2.8.5 Zinc.....	29
2.3 OBJETIVOS	30
2.3.1 Objetivo general.....	30
2.3.2 Objetivos particulares.....	30
2.4 HIPÓTESIS	31
2.4.1 Hipótesis general	31
2.4.2 Hipótesis particulares	31
2.5 MATERIALES Y MÉTODOS	31
2.5.1 Localización de la zona de muestreo	31
2.5.2 Área de estudio	32
2.5.3 Muestreo de suelo y planta	34
2.5.4 Preparación de la muestra	35
2.5.5 Análisis químicos	36
2.5.5.1 pH del suelo	36
2.5.5.2 Conductividad eléctrica	36
2.5.5.3 Materia orgánica.....	36
2.5.5.4 Textura	37
2.5.5.5 Capacidad de intercambio catiónico.....	37
2.5.5.6 Determinación de fosforo	38
2.5.5.7 Contenido de elementos traza totales en el suelo.....	38
2.5.5.8 Contenido de elementos traza extractables	39
2.5.5.9 Contenido de elementos traza en plantas	39
2.5.6 Diseño experimental.	40
2.5.6.1 Análisis estadístico.	41
2.5.6.2 Análisis de Correlación de Pearson	41
2.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
2.6.1 Caracterización de suelos agrícolas cultivados con maíz	41
2.6.2 Concentración de elementos traza totales en suelo cultivado con maíz	44
2.6.3 Concentración de elementos traza extractables.....	48
2.6.4 Concentración de elementos traza en material vegetal.....	51

2.6.5 Caracterización de suelos agrícolas de alfalfa	56
2.6.6 Concentración de elementos traza totales en suelos cultivados con alfalfa .	58
2.6.7 Contenido de elementos traza extractables en suelos cultivados con alfalfa	62
2.6.8 Contenido de elementos traza en material vegetal	65
2.6.9 Factor de bioacumulación (FB)	68
2.7 CONTRASTE DE HIPOTESIS CON LOS RESULTADOS.....	73
2.8 CONCLUSIONES	74
2.9 BIBLIOGRAFÍA.....	76
CAPITULO 3. FRACCIONAMIENTO DE ELEMENTOS TRAZA.....	85
RESUMEN.....	85
3.1 INTRODUCCION.....	85
3.2 REVISION DE LITERATURA	86
3.2.1 La solución del suelo.....	86
3.2.2 Componentes inorgánicos	89
3.2.3 Materia orgánica	90
3.2.3.1 Funciones de la materia orgánica	91
3.2.3.2 Los factores que influyen en el contenido de materia orgánica	92
3.2.4 Sistema depurador de los suelos.....	92
3.2.5 Comportamiento de los elementos traza en el suelo	93
3.2.6 Fraccionamiento de elementos	97
3.2.6.1 Fracción intercambiable.	98
3.2.6.2 Fracción sorbida.	99
3.2.6.3 Fracción orgánica.	99
3.2.6.4 Fracción residual	100
3.2.7 Estudios realizados sobre fraccionamiento.....	100
3.3 OBJETIVOS	102
3.3.1 Objetivo general:	102
3.3.2 Objetivos particulares:.....	103
3.4 HIPÓTESIS	103
3.4.1 Hipótesis general:	103
3.4.2 Hipótesis particulares:.....	103

3.5 MATERIALES Y METODOS	103
3.5.1 Metodología para fraccionamiento	104
3.5.1.1 Fracción intercambiable	104
3.5.1.2 Fracción sorbida	104
3.5.1.3 Fracción orgánica	105
3.5.1.4 Fracción carbonatos	105
3.5.1.5 Fracción residual	105
3.5.2 Diseño experimental y análisis de datos	105
3.5.2.1 Análisis de datos estadístico	105
3.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	106
3.6.1 Fraccionamiento en suelos agrícolas cultivados con maíz	106
3.6.2 Distribución de cobre en las fracciones del suelo	107
3.6.3 Distribución de zinc en las fracciones del suelo	109
3.6.4 Distribución de níquel en las fracciones del suelo	111
3.6.5 Distribución de plomo en las fracciones del suelo	112
3.6.6 Distribución de cadmio en las fracciones del suelo	113
3.6.7 Distribución de cobre en las fracciones del suelo con relación a la antigüedad de riego	115
3.6.8 Distribución de zinc en las fracciones del suelo con relación a la antigüedad de riego	118
3.6.9 Distribución de níquel en las fracciones del suelo con relación a la antigüedad de riego	120
3.6.10 Distribución de plomo en las fracciones del suelo con relación a la antigüedad de riego	122
3.6.11 Distribución de cadmio en las fracciones del suelo con relación a la antigüedad de riego	125
3.7 CONTRASTE DE HIPOTESIS CON RESULTADOS	134
3.8 CONCLUSIONES	135
3.9 BIBLIOGRAFÍA	137
4. CONSIDERACIONES FINALES	142
4.1 CONCLUSIONES GENERALES	142
4.2 RECOMENDACIONES	143

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de la respuesta de la planta a elementos esenciales y toxicos	19
Figura 2. Influencia del pH sobre la adsorción de elementos traza	22
Figura 3. Ubicación del área del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.....	32
Figura 4. Ubicación de los sitios de muestreo en las cuatro zonas en el DDR 003.....	34
Figura 5. Concentraciones totales de cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio en suelo rizosférico cultivado con maíz.....	47
Figura 6. Concentraciones extractables de cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio en suelo rizosférico cultivado con maíz.....	50
Figura 7. Concentraciones de cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio en material vegetal de maíz	54
Figura 8. Concentraciones totales de cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio en suelo rizosférico cultivado con alfalfa	60
Figura 9. Concentraciones extractables de cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio en suelo rizosférico cultivado con alfalfa	63
Figura 10. Concentraciones de cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio en material vegetal de alfalfa	66
Figura 11. Fases del suelo	86
Figura 12. Componentes del suelo	88
Figura 13. Vías de incorporación de elementos al suelo	95
Figura 14. Método de Sposito para fraccionamiento en suelos.	98
Figura 15. Concentración de elementos traza que se espera encontrar en las fracciones del suelo con relación al tiempo de riego.....	102
Figura 16. Concentraciones de cobre en fracciones de suelo cultivado con maíz y alfalfa ...	108
Figura 17. Concentraciones de zinc e en fracciones de suelo cultivado con maíz y alfalfa ...	110
Figura 18. Concentraciones de níquel en fracciones de suelo cultivado con maíz y alfalfa_...	112
Figura 19. Concentraciones de plomo en en fracciones de suelo cultivado con maíz y alfalfa	113
Figura 20. Concentraciones de cadmio en fracciones de suelo cultivado con maíz y alfalfa_..	115
Figura 21. Comparación de fracciones de cobre con diferente antigüedad de riego	117
Figura 22. Comparación de fracciones de zinc con diferente antigüedad de riego	119
Figura 23. Comparación de fracciones de níquel con diferente antigüedad de riego	121
Figura 24. Comparación de fracciones de plomo con diferente antigüedad de riego	124
Figura 25. Comparación de fracciones de cadmio (con diferente antigüedad de riego	127

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Clasificación de elementos traza de acuerdo a su potencial de toxicidad ...	18
Cuadro 2. Zonas de muestreo ubicadas en el Distrito de Riego 003	33
Cuadro 3. Descripción y ubicación de muestras en el Distrito de Riego 003	33
Cuadro 4. Análisis químicos de suelos y material vegetal	36
Cuadro 5. Interpretación de la clasificación de características cuantitativas, para los resultados de los análisis químicos del suelo	40
Cuadro 6. Características físicas y pH del suelo rizosférico cultivado con maíz	42
Cuadro 7. Cantidad de materia orgánica, nitrógeno y fosfatos en suelo rizosférico cultivado con maíz	42
Cuadro 8. Concentración de sodio, potasio, calcio y magnesio intercambiables en suelo rizosférico cultivado con maíz	43
Cuadro 9. Concentración de hierro, manganeso y capacidad de intercambio catiónico de suelo rizosférico cultivado con maíz	44
Cuadro 10. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de elementos traza totales en suelo rizosférico cultivado con maíz.....	44
Cuadro 11. Correlación de elementos traza totales en suelo rizosférico de maíz con características fisicoquímicas y tiempo de riego.....	48
Cuadro 12. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de elementos traza extractables en suelo rizosférico de maíz.	48
Cuadro 13. Correlación de elementos extractables en suelo rizosférico de maíz y características físicoquímicas.....	51
Cuadro 14. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de elementos traza en material vegetal de maíz	52
Cuadro 15. Correlación de elementos traza en material vegetal de maíz con características físicoquímicas y tiempo de riego.....	55
Cuadro 16. Correlación de elementos traza totales, extractables en suelo rizosférico y material vegetal en cultivo de maíz.	55
Cuadro 17. Características físicas y químicas del suelo rizosférico cultivado con alfalfa	56

Cuadro 18. Concentración de materia orgánica, nitrógeno y fosfatos en suelo rizosférico cultivado con alfalfa	57
Cuadro 19. Concentración de sodio, potasio, calcio y magnesio intercambiables en suelo rizosférico de alfalfa	57
Cuadro 20. Concentración de hierro, manganeso y capacidad de intercambio catiónico de suelo rizosférico de alfalfa	58
Cuadro 21. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de elementos traza totales en suelo rizosférico de alfalfa	59
Cuadro 22. Correlación de elementos traza totales en suelo rizosférico cultivado con alfalfa con características fisicoquímicas y tiempo de riego	61
Cuadro 23. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de elementos traza extractables en suelo rizosférico de alfalfa.	62
Cuadro 24. Correlación de elementos traza extractables en suelo rizosférico y características físicoquímicas en el cultivo de alfalfa.....	64
Cuadro 25. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de elementos traza en material vegetal de alfalfa	65
Cuadro 26. Correlación de elementos traza totales, extractables en suelo rizosférico y material vegetal en el cultivo de alfalfa	68
Cuadro 27. Factor de bioacumulación considerando la concentración extractable del elemento en el suelo	70
Cuadro 28. Factor de bioacumulación considerando la concentración total del elemento en el suelo	72
Cuadro 29. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de concentraciones de cobre en fracciones de suelos cultivados con maíz y alfalfa	107
Cuadro 30. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de concentraciones de zinc en fracciones de suelos cultivados con maíz y alfalfa	109
Cuadro 31. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de concentraciones de níquel en fracciones de suelos cultivados con maíz y alfalfa	111
Cuadro 32. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de concentraciones de plomo en fracciones de suelos cultivados con maíz y alfalfa	112

Cuadro 33. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de concentraciones de cadmio en fracciones de suelos cultivados con maíz y alfalfa114

Cuadro 34. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de comparaciones de fracciones de cobre con relación al tiempo de riego de suelos cultivados con maíz y alfalfa 116

Cuadro 35. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de comparaciones de fracciones de zinc con relación al tiempo de riego de suelos cultivados con maíz y alfalfa118

Cuadro 36. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de comparaciones de fracciones de níquel con relación al tiempo de riego de suelos cultivados con maíz y alfalfa120

Cuadro 37. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de comparaciones de fracciones de plomo con relación al tiempo de riego de suelos cultivados con maíz y alfalfa123

Cuadro 38. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey de comparaciones de fracciones de cadmio con relación al tiempo de riego de suelos cultivados con maíz y alfalfa 126

Cuadro 39. Correlación de elementos traza extractables y totales en suelo rizosférico y materia vegetal, con las fracciones del suelo cultivado con de maíz. 131

Cuadro 40. Correlación de elementos extractables y totales en suelo rizosférico y materia vegetal, con fracciones del suelo en cultivado con alfalfa133

RESUMEN GENERAL

Esta investigación se dividió en dos fases experimentales:

a) Biodisponibilidad y acumulación de elementos traza

Con la finalidad de analizar la concentración total y extractable de cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio en suelos cultivados con maíz y alfalfa, con diferente periodo de riego (27, 35, 52 y 102 años) y su acumulación en las plantas, se realizó un muestreo de suelo a una profundidad de 30 cm, en 12 parcelas de maíz y 12 parcelas de alfalfa. Se encontró que las concentraciones de cadmio total, así como cobre y zinc extractable en suelo son más altas que las permisibles. Las plantas de alfalfa y maíz contienen concentraciones de níquel y plomo más altas que las normales.

b) Fraccionamiento de elementos traza

Con el objetivo de evaluar la acumulación de cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio en las fracciones del suelo, se realizó el fraccionamiento en tres parcelas de maíz y alfalfa. Se utilizó suelo de 27, 35 y 102 años de riego, para comparar la acumulación en función del tiempo de introducción con el agua residual. Los resultados demostraron que zinc, níquel, plomo y cadmio se encuentran en mayor porcentaje en las fracciones estables (carbonatos y residual); mientras que el cobre se distribuyó en las fracciones orgánica, carbonatos y residual.

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

El Valle del Mezquital está dentro de los límites del estado de Hidalgo. Situado en lo alto de la meseta mexicana, a 60 km de la ciudad de México, con una altitud entre 1,700 y 2,100 m sobre el nivel del mar. Los habitantes de este valle se dedican principalmente a actividades agrícolas, complementándolas con la producción ganadera. Su estándar de vida es mayor que el de la población que no tiene acceso al

riego. Esta región comprende la zona agrícola más extensa en el país que se irriga con aguas negras, provenientes de las descargas de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México y de las empresas instaladas sobre el corredor industrial del estado de Hidalgo (Espinosa *et al.*, 2012; Cifuentes *et al.*, 1993). En 14 de los 25 municipios del valle del Mezquital, la totalidad de los sembradíos son irrigados con aguas crudas o negras, a pesar de esto, en esa región se han alcanzado altos niveles de rendimiento. Los sistemas de producción predominantes en la región de acuerdo al valor económico que generan, están compuestos por las siguientes agrupaciones: cultivos básicos (maíz, frijol y trigo), forrajes (alfalfa, trigo y avena), así como la producción de tuna (SRH, 1976; Silva, 1989)

Los distritos de riego 03 Tula y 100 Alfajayucan usan aguas residuales crudas del área metropolitana de la ciudad de México desde hace 110 años. Dichas aguas están contaminadas con organismos patógenos y sustancias químicas tóxicas que constituyen un riesgo para la salud de los agricultores y consumidores de esos productos, pero debido a que mejoran la calidad del suelo por su carga de nutrientes e introducción de materia orgánica, lo que permite aumentar la productividad, por lo que son altamente valoradas por los agricultores. La dependencia que el Valle del Mezquital tiene de esas aguas se debe a que tiene una precipitación pluvial (385 mm) equivale apenas a 44 por ciento de la media estatal (866 mm). Los recursos hidráulicos en el Valle de México son limitados e insuficientes para cubrir las necesidades, es por ello que en sustitución de los volúmenes de aguas subterráneas que el estado de Hidalgo suministra para su abastecimiento de agua potable, destina sus aguas residuales para ser utilizadas para riego. El volumen de agua residual generada se ha incrementado con el paso del tiempo, su distribución al Valle del Mezquital es a través de complejos sistemas de túneles, presas y canales (Quadri, 1989).

Sin embargo, poco se sabe de la acumulación y distribución de esos elementos traza en las distintas fracciones del suelo. Es por eso, que en esta investigación se hizo un muestreo representativo de los suelos del Valle del Mezquital en función del tiempo de riego con aguas residuales no tratadas. Con el propósito de conocer la distribución de

los elementos traza (Cu, Zn, Pb, Ni y Cd), en función del tiempo, entre los componentes del suelo y la forma química en la cual se presentan (según esté disuelto, adsorbido, ligado o precipitado), así como las cantidades totales presentes en el suelo, su disponibilidad y efectos tóxicos en las plantas de maíz y alfalfa.

1.1 Objetivo general:

Analizar la acumulación de elementos traza en las fracciones del suelo, en función al tiempo de riego con aguas residuales y su disponibilidad para alfalfa y maíz en cuatro zonas en el Distrito de Riego 003 de Tula.

1.1.1 Objetivos particulares:

- Determinar la biodisponibilidad de elementos traza hacia los cultivos de alfalfa y maíz, así como su acumulación en el suelo en función de tiempo de riego con aguas residuales en cuatro zonas en el Distrito de Riego 003 de Tula.
- Evaluar el cambio en la concentración de los elementos traza en las fracciones del suelo intercambiable, sorbida, orgánica, carbonatos y residual en función del tiempo de riego con aguas residuales en suelos agrícolas en tres zonas del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo en suelos cultivados con alfalfa y maíz.

1.2 Hipótesis general:

Los elementos traza introducidos al suelo con el agua residual han saturado paulativamente las fracciones del suelo.

1.2.1 Hipótesis particulares:

- Los elementos traza se acumulan de manera similar en diferentes periodos de años de riego con aguas residuales tanto en cultivos de alfalfa como de maíz.
- La concentración de elementos traza en la fracción residual se incrementa en suelos con mayor tiempo de riego cultivados con alfalfa y maíz.

CAPITULO 2. BIODISPONIBILIDAD Y ACUMULACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA

RESUMEN

La presente fase de investigación se realizó con el objetivo de caracterizar a las 24 parcelas muestreadas y determinar las concentración de cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio en suelo y planta, para contrastar la acumulación de éstos con relación al tiempo de riego y así mismo seleccionar seis parcelas con características similares para realizar el fraccionamiento. Se seleccionaron cuatros zonas de muestreo con diferente tiempo de riego (27, 35, 52 y 102 años) cultivadas con maíz y alfalfa. Se realizó el muestreo de suelo y material vegetal en las 24 parcelas seleccionadas, después se realizaron los análisis químicos para la caracterización de los suelos y posteriormente se realizaron los análisis para cuantificar elementos traza en suelo y material vegetal. Se utilizó el análisis de la varianza (ANDEVA), prueba de comparación de medias (Tukey) para contrastar zonas y regresión lineal simple para conocer la correlación entre las variables dependientes e independientes. Los resultados muestran concentraciones más altas que los permisibles de cadmio total en suelo, así como cobre y zinc extractable en suelo y en material vegetal se encontraron concentraciones de níquel y plomo más altas de las normales. La concentración de zinc en maíz también se encontró en altas concentraciones según Kabata y Pendias.

2.1 INTRODUCCIÓN

El uso de aguas residuales en la agricultura de riego, es una práctica que se ha llevado a cabo desde hace mucho tiempo, sobre todo en zonas donde se tienen restricciones de aguas superficiales y subterráneas. Los altos niveles de cobre, plomo, níquel, cadmio y manganeso presentes en agua residual, utilizada para riego agrícola pueden ser acumulados en el suelo. Por su carácter no biodegradable, la toxicidad que ejercen sobre los diferentes cultivos y su biodisponibilidad, puede resultar peligrosos (Prieto *et al.*, 2009).

Los suelos del Valle del Mezquital han sido regados con aguas residuales por largo tiempo, algunos durante más de 110 años otros apenas 17 años. El nivel de contaminantes que llevan esas aguas es muy variable. Lucho *et al.*, 2005 mencionan que la consecuencia del riego con aguas residuales es la acumulación de cadmio, níquel y plomo en suelos del valle del Mezquital y éstos ingresan en plantas de maíz, trigo y alfalfa que ahí se cultivan.

Es por ello que en esta investigación se hizo un muestreo representativo de los suelos del Valle del Mezquital en función del tiempo de riego con aguas residuales no tratadas, con el propósito de conocer la acumulación de los elementos traza (Cu, Zn, Pb, Ni y Cd) en el suelo en función del tiempo, así como su disponibilidad y efectos tóxicos en las plantas de maíz y alfalfa.

2.2 REVISIÓN DE LITERATURA

2.2.1 El agua residual y la agricultura

La escasez de agua en la agricultura ha obligado la implantación de técnicas de reusó de agua servida sin tratamiento como alternativas de riego (Cepeda, 1991). A pesar de los índices de contaminación que las aguas residuales presentan, éstas han sido utilizadas desde 1896 en México, en la irrigación de cultivos alimenticios y forrajeros (CNA, 1993).

Los volúmenes de aguas residuales de origen urbano, industrial y agroindustrial han crecido de manera exponencial en los últimos años. A pesar de que existen varias formas de tratamiento para estas aguas, sólo un porcentaje muy bajo puede ser depurado antes de su uso, por lo que la mayoría de éstas son vertidas a cuerpos receptores como ríos, lagos, lagunas y presas. Así mismo son utilizadas para riego de cultivos (Scott *et al.*, 2002).

El uso de aguas residuales en la agricultura de riego, es una práctica que se ha llevado a cabo desde hace mucho tiempo, sobre todo en zonas donde se tienen restricciones

de aguas superficiales y subterráneas, estas están ubicadas a menor nivel altitudinal de donde son producidas. A nivel mundial, después de la República Popular de China, México es el segundo país que más agua residual emplea para el riego de grandes extensiones agrícolas, en donde se cultivan especies vegetales de consumo básico y forrajero (Mará y Cairncross, 1990).

El uso de aguas residuales en agricultura es una práctica de siglos que está recibiendo renovada atención debido a la escasez de recursos de agua dulce en muchas regiones áridas y semiáridas del mundo. Impulsando por la rapidez de la urbanización y los crecientes volúmenes de aguas residuales, el uso de esta agua es una alternativa de bajo costo comparada con el agua de regadío convencional: sostiene empleos y es de considerable valor en la agricultura urbana, a pesar de los riesgos asociados con la salud humana y el medio (Winpenny *et al.*, 2013).

Las aguas marginales, pueden clasificarse en dos grandes categorías:

- 1) Aguas que provienen de usos industriales y agrícolas
- 2) Aguas que derivan del uso urbano (aguas negras, efluentes locales o domésticos).

La creciente urbanización ha generado un aumento de ésta última categoría y por tanto un volumen importante para su reciclaje. El uso de estas para riego agrícola ha habilitado la existencia de áreas de cultivos restringidos. La escasa información que existe sobre los impactos territoriales del uso de esta opción de riego, implica la necesidad de generar información sobre sus posibilidades y limitaciones.

El uso de aguas tratadas o crudas para riego agrícola es importante por su elevado contenido de nutrientes y materia orgánica, lo que pudiere favorecer el incremento de las cosechas y el mejoramiento de los suelos. En general se utilizan en el riego de cultivos básicos, forrajes y cultivos industriales, con la ventaja de que mejoran las condiciones del suelo (Veliz *et al.*, 2009).

En los últimos años debido a la creciente escasez de agua, la necesidad de proteger el ambiente y aprovechar económicamente las aguas residuales se ha promovido internacionalmente el reúso controlado de efluentes, lo que representa: un aumento en la productividad del terreno debido a los elevados contenidos en nutrientes y materiales orgánicos para las plantas.

Internacionalmente entre las actividades que más utilizan aguas residuales recuperadas son las siguientes:

- Riego agrícola y de áreas verdes de parques, cementerios, campos deportivos y jardines.
- Actividades industriales, fundamentalmente para torres de enfriamiento, alimentación de calderas y necesidades de los procesos.

2.2.2 El uso de agua residual en México

El uso de efluentes provenientes de zonas urbanas para fines de riego en la agricultura, es una práctica que se incrementa cada día en particular en países subdesarrollados, en zonas áridas y semiáridas, así como en áreas con crecimiento demográfico constante en donde se presenta mayor explotación de recursos y generación de residuos (Hernández-Silva *et al.*, 1994).

La cuenca de México, mal llamada Valle de México, se encuentra ubicada a más de 2000 msnm, en una cuenca cerrada sin salidas naturales (endorreica) para los escurrimientos y donde se presentan temporadas de lluvia de alta intensidad y corta duración, lo que ha provocado serios problemas para el desalojo y el control de las aguas desde la época prehispánica. Los sistemas de drenaje construidos desde entonces han tenido siempre un doble propósito: desalojar las aguas residuales de la cuenca de México y dar salida a las aguas pluviales para evitar inundaciones (Espinosa *et al.*, 2012).

En los últimos años, el sistema de drenaje de la Zona metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), se ha completado con nuevas obras para la conducción del agua residual; el gran canal, el interceptor poniente y el emisor central. El gran canal distribuye agua hacia el distrito de riego 88 en el estado de México, a través de los túneles de Tequisquiac con el río Salado, Interceptor poniente el cual descarga al río Hondo y río de los Remedios. Estas descargas van hacia el lago de Zumpango, túnel de Nochistongo y río Salado, los cuales van hacia el río Tula cuyo caudal se integra al sistema hidrológico del distrito de riego 03 del Valle del Mezquital (Espinosa *et al.*, 2012). El Valle del Mezquital se encuentra, dentro de la subprovincia de llanuras y sierras de los estados de Querétaro e Hidalgo, es una prolongación de la cuenca de México rodeado por una serie de montañas, sierras, mesetas y lomeríos, casi todos de origen volcánico (CNA, 1991).

El clima árido, representativo del estado de Hidalgo y en especial del Valle del Mezquital, con escasa precipitación pluvial anual, origina la necesidad de utilizar aguas residuales para el riego que propician el incremento de tierras laborales con una mayor capacidad de producción (Mendoza, 1981). El Valle del Mezquital, está conformado por 27 de los 84 municipios que integran el estado de Hidalgo; es considerado como una zona de gran importancia social, política, económica y religiosa del centro de México y es también la zona agrícola más grande irrigada con aguas residuales (Peña de Paz, 1997).

En este valle, desde hace más de 100 años se ha establecido riego directo con aguas residuales. Hasta antes de la década de los setenta, las comunidades del valle habían conocido un tipo de agua con un color menos oscuro y con un olor menos fétido pero a partir de que la ciudad de México envía sus aguas del drenaje profundo del gran canal a la zona, el panorama cambió de color y olores. Esta situación se propicia debido a que a principios de esos años se inició la ampliación del DDR 003, de acuerdo al Plan Hidráulico del Centro, con un doble propósito, dar salida a las aguas negras de la ciudad de México y utilizarlas en la agricultura. Al parecer esta decisión se tomó en

virtud de las graves deficiencias de agua en la región y la extrema pobreza de sus habitantes (Silva, 1989).

De esta manera se canalizaron mayores volúmenes de aguas residuales. Sin embargo, el incremento en la industria en el área metropolitana que vierten sus aguas residuales que contienen elementos traza contaminantes. De esta forma, las aguas que se empezaron a recibir en los años setenta ya no arrastraban solo el detritus de los capitalinos, sino que ahora llevaban una gran cantidad de elementos traza peligrosos para la salud humana producto de la actividad industrial (Herrera, 1989).

Por aquellos años, la vida de los habitantes del Mezquital era mucho más difícil, ya que su economía se reducía a actividades muy limitadas como el tallado de la lechuguilla, el trabajo del shanté, la venta de artesanías y una agricultura muy pobre, con alto riesgo de fracaso y sin subsidios agrícolas. A partir de los setentas este paisaje comenzó a adquirir nuevos tonos. Poco a poco los suelos del desierto fueron cediendo terreno al verde de los alfalfares, de las hortalizas y cultivos de invierno debido al uso del agua residual. Ante la extrema pobreza y bajos rendimientos de producción, así como la necesidad de dar salida a las aguas residuales de la ciudad de México, se tomó la decisión de que las aguas negras y el verde de los alfalfares se extendiera cada vez más en lo que antes era el desierto otomí (Silva, 1989).

El Valle del Mezquital recibe sus aguas residuales a través de diversos canales. Ya sea por el Tajo de Nochistongo, el canal de Tequisquiac o por el Drenaje Profundo. Aparte de estas aguas, la región también recibe un volumen importante de aguas blancas. Para almacenar el agua negra no usada en periodos lluviosos, se construyeron presas de almacenamiento temporal como la Endho y Taxhimay. De esta forma, el territorio es irrigado no sólo por aguas negras, sino también por aguas pluviales y aguas mezcladas (Silva, 1989).

Las aguas residuales, pluviales y de los ríos son utilizadas para irrigar los suelos agrícolas del Valle del Mezquital y se controlan por las presas Taxhimay y Requena que

son las más importantes durante las estaciones lluviosas y las presas Endhó, Rojo Gómez y Vicente Aguirre interconectadas entre sí, donde se almacena el agua residual y se constituye una forma de tratamiento primario (sedimentación) (Siebe, 1995).

Para algunos campesinos, las aguas negras en sus parcelas representan un ingreso seguro al rentar sus tierras a los grandes arrendatarios. Para aquéllos campesinos que no cuentan con una parcela, la irrigación ha abierto la posibilidad de conseguir, aunque de manera limitada, un empleo en la localidad aun cuando el sueldo sea muy bajo. Además, las aguas residuales han servido para darle de beber a los animales con lo que se ha abierto la posibilidad de mantener algunas vacas, borregos o chivos.

La característica principal del agua utilizada, es el no tener ningún tratamiento previo, sin embargo, la calidad del agua está dentro de la normatividad, debido al resultado de su conducción a través de más de 60 km de recorrido para llegar a los sitios donde se utiliza y por el tiempo de almacenamiento en los embalses, en el trayecto ocurre sedimentación de sólidos suspendidos y aireación. Las aguas residuales reciben un tratamiento de sedimentación, cuando son almacenadas en las presas Endhó y Requena antes de ser empleadas por los agricultores del DDR 063, 003 y 100.

Sin embargo, estas aguas son una importante fuente de patógenos y sustancias químicas como elementos traza y residuos orgánicos en degradación que constituyen un riesgo para la salud de los agricultores y consumidores de los productos agrícolas del Valle del Mezquital (Cifuentes *et al.*, 1993); la carga orgánica y las descargas industriales hace que estas aguas sean muy contaminantes (Ibañez, 1997). Estudios realizados, señalan que los cultivos aprovechan los nutrientes que contiene el agua, pero también existe presencia de elementos traza y coliformes fecales en los cultivos, especialmente los que se consumen crudos; además de huevos de helmitos y gusanos planos que se adhieren a las hojas de las verduras y pueden permanecer viables por meses e incluso años (Mendoza, 1981).

En el Valle del Mezquital se emplea la técnica de riego por inundación, principalmente en los cultivos de alfalfa, maíz y trigo, en donde se aplica una gran cantidad de aguas residuales hasta inundar el terreno por completo, las láminas de riego son de 30 a 70 cm. Esta técnica presenta graves daños en la salud de los trabajadores agrícolas por el contacto directo con las aguas residuales, por otro lado, ha generado suelos fértiles, junto con la roturación (subsuelo) y la trituración de la capa calcárea. Otro tipo de sistema es por surco abierto, en donde solo se humedece una parte del surco, específicamente donde está sembrada la planta, se utiliza en cultivos de maíz, frijol, chile y calabaza. Los surcos son anchos (1.40 m de separación y 30 cm de altura) y se emplea para minimizar los riesgos de contaminación del follaje (García, *et al.*, 1997). Las ventajas de este sistema son, poco contacto directo entre el agua y el agricultor, el sistema radicular solo se mantiene húmedo evitando el contacto directo con la planta o fruto y con ello se aprovechan mejor los nutrientes que contienen las aguas residuales (Romero, *et al.*, 1995). Sin embargo, cuando se lavan los productos agrícolas suele hacerse con agua residual, contaminando las cosechas.

Los beneficios que han tenido el uso de aguas residuales son los siguientes:

1. Existe una transformación de una zona desértica en una región de alta productividad agrícola, con altos rendimientos en maíz, frijol, alfalfa y trigo.
2. Diversificación de la economía, la cual favorece la generación de empleos.
3. Diversificación de cultivos, hortalizas y forrajes
4. Resuelve un problema de depósito y tratamiento del agua residual.
5. Mejora la calidad de los suelos, por acarrear materia tanto orgánica como inorgánica y nutrientes solubles, por lo que a veces no es necesario aplicar fertilizantes.

El agua residual, parcialmente tratada y mezclada con aguas pluviales, es altamente valorada por los agricultores porque sus características físico químicas, han mejorado la calidad y fertilidad de los suelos de este valle (CNA, 1993), lo que ha permitido el aumento de su rendimiento cualitativo y cuantitativo y es una de las zonas productoras de alfalfa, cebada, maíz, frijol y calabaza a nivel nacional (INEGI, 1994).

Basándose en una clasificación de los suelos del DDR 003 realizada por la dirección de Agrología de la SARH, por sus condiciones edáficas, texturas y fases en éstos suelos, se definen cuatro tipos de series: Actopan, Lagunilla, Progreso y Tepatepec. En general, presentan texturas franco arenosa a franco arcillosa, cuyos principales componentes son arenas y fragmentos de andesitas, riolitas y tobas volcánicas, con drenaje superficial pobre, pero con drenaje interno excesivo (SARH, 1980).

Los suelos de esta región han permitido el desarrollo de la agricultura de riego utilizando aguas residuales desde hace más de 100 años. Se han establecido dos agrupaciones de suelos: la primera constituida por suelos recientes, que son aluviales profundos de textura variable y topografía plana; esta agrupación está conformada por las series Actopan y Lagunillas. La segunda agrupación está conformada por suelos mixtos con un grado de desarrollo variable, le corresponde las series Tepatepec y Progreso, éstos conforman la mayor parte (CNA, 1991).

Los agricultores del Valle del Mezquital se preocupan únicamente por el rendimiento de sus cultivos, empleando aguas residuales de manera indiscriminada, sin considerar ciclos de cultivo adecuados que permitan la reincorporación natural de materia orgánica y nutrimentos al suelo. Con el uso no controlado de aguas residuales están ampliando las fuentes potenciales de contaminantes y por consiguiente la disponibilidad y bioacumulación de elementos traza para los cultivos que finalmente afectaran al ser humano. Una problemática de contaminación de suelos agrícolas que verdaderamente pondría en riesgo la salud de los consumidores de productos agrícolas del Valle del Mezquital, se presentará si las autoridades y los mismos productores, no visualizan los riesgos de contaminación a los que están expuestos y que ellos mismos generan, esto aunado al incesante crecimiento urbano y la globalización, donde las empresas productoras generaran mayores volúmenes de aguas residuales que finalmente serán descargadas a los suelos agrícolas del Valle del Mezquital.

2.2.3 Estudios realizados sobre la contaminación del suelo en el Valle del Mezquital

Algunos autores (Cajuste *et al.*, 1991; Carrillo y Cajuste, 1995; Siebe y Cifuentes, 1995) han informado que en los suelos del Distrito de Riego 063 de Hidalgo donde se han usado aguas residuales no tratadas durante varias décadas, las concentraciones de elementos traza se han incrementado como consecuencia del riego. Cajuste *et al.* (1991) reportan que la acumulación de elementos traza en suelos irrigados con aguas negras es mayor en comparación con los niveles encontrados en suelos regados con mezclas de aguas residuales y aguas de escorrentía. En éste estudio realizado de agua, suelo y plantas de alfalfa, maíz y trigo, encontraron que las concentraciones de Cd en los cultivos fueron mayores en el tejido vegetal y que en cultivo de alfalfa la concentración de Pb fue mayor que en los otros cultivos. En otro trabajo realizado por Carrillo *et al.* (1992) comprobaron que la concentración de Cd en estas aguas residuales fue superior al límite permisible en México; además, alfalfas regadas con estas aguas tenían concentraciones de Cr y Pb superiores a los valores considerados normales en tejido vegetal.

En la investigación realizada en 1995 por Carrillo y Cajuste concluyen, que las aguas residuales empleadas para el riego agrícola han incrementado las concentraciones de elementos traza en suelos del Valle del Mezquital, pero éstos se encuentran por debajo de los niveles máximos considerados como permisibles por otros autores, sin embargo, estas concentraciones pueden ser dañinas para las plantas y animales a largo plazo, considerando que éstos niveles se han incrementado. Así mismo Flores *et al.* (1997) observaron que los elementos traza introducidos con el agua de riego, se acumulan principalmente en la capa arable, disminuyendo su concentración conforme aumenta la profundidad del perfil.

Vázquez (1999) encontró en el Valle del Mezquital, un intervalo de acumulación de 0.22 a 2.12 mg kg⁻¹ de Cd en suelos, lo que manifiesta que existe un proceso de acumulación de este elemento, el cual puede conducir a mediano o largo plazo a una situación de riesgo para la salud de los pobladores de la región. Así mismo reportó

elevada concentración de Cd, Ni y Pb en el agua residual, suelos y acumulación de éstos en semilla de maíz y trigo.

Hernández *et al.* (1994) reportan que la materia orgánica del suelo influye de manera importante en la distribución de elementos traza. También mencionan que el potencial de acumulación de elementos traza en la serie de suelos Tepatepec es más alto que en los suelos de Progreso, debido a que en éstos suelos hay menos probabilidades de solubilización por el contenido de materia orgánica.

Díaz *et al.* (2001) encontraron que en la etapa vegetativa, las plantas de trigo acumularon concentraciones de Pb en el follaje que no fueron tóxicas para su crecimiento. El tratamiento con 10 mg Pb L⁻¹ estimuló el crecimiento, la eficiencia fotosintética y la absorción de nutrimentos como N, P, K, Zn y Mn. La adición de 10 mg Ni L⁻¹, causaron un grado tóxico en plantas de trigo, ocasionando severas disminuciones en el crecimiento, fotosíntesis, contenido de clorofila, absorción y acumulación de cationes divalentes en la etapa vegetativa. Así mismo en la etapa de espigamiento, los primeros síntomas de toxicidad y el efecto sobre la absorción de nutrimentos se manifestaron en las plantas tratadas con 50 y 100 mg Pb L⁻¹. Los contenidos de clorofila y hierro fueron afectados primero, ocasionando la aparición de franjas cloróticas en las hojas de las plantas expuestas a 100 mg de Pb, siendo éste un síntoma característico de toxicidad por Pb. Sin embargo, la especiación química del Pb es muy importante para los efectos tóxicos. También analizó la acumulación de Ni, donde encontró casos extremos de toxicidad por Ni, en la adición de 50 y 100 mg L⁻¹, donde se produjo la muerte de plantas por acumulaciones altamente tóxicas de Ni.

Carrillo-González *et al.* (2003) reportan que en suelo de Tlaxcoapan hubo ligeramente mayor capacidad de fijación de Zn que el suelo Tlahuelilpan, debido a que en el primero tiene mayor cantidad de arcilla. Así mismo observaron que conforme aumentó la concentración de Zn en el suelo, se redujo el efecto nocivo del Cd, debido al antagonismo entre ambos elementos, pero a concentraciones muy elevadas de ambos ocurre un efecto sinérgico tóxico hacia la planta de maíz (Carrillo *et al.*, 2003).

Prieto-García *et al.* (2007) encontraron concentraciones de Cd (0.15 a 1.73 mg kg⁻¹) en hojas y hojas que cubren las mazorcas de maíz para la zona de Actopan ubicada en el Valle del Mezquital. También encontraron concentraciones altas de Pb (5 a 20 mg kg⁻¹) en granos de maíz y en hojas unidas a mazorcas (16 a 20 mg kg⁻¹).

2.2.4 Contaminación por elementos traza

El principal problema del uso de aguas residuales para riego agrícola, son los elementos traza que contiene y que son depositados en los terrenos de cultivo, incrementando su concentración natural de tres a seis veces con respecto a lo que ocurre en suelos donde no se emplean aguas residuales para el riego (Siebe, 1994).

Las concentraciones nocivas de algunos elementos químicos y elementos traza (contaminantes) en los suelos, es un tipo especial de degradación que se denomina contaminación. La contaminación por su origen puede ser geogénica o antropogénica; en el primer caso pueden proceder de la roca de la que se formó el suelo. Las antropogénicas se producen por los residuos derivados de actividades industriales, agrícolas, mineras y residuos sólidos urbanos (Reeve, 1994)

Las principales fuentes antropogénicas de elementos traza en suelos (Adriano, 1986) pueden ser:

- **Actividades agrícolas:** riego, aplicación de fertilizantes inorgánicos, plaguicidas, estiércol, enmiendas calizas y lodos residuales de depuradoras.
- **Generación de energía eléctrica:** la combustión de carbón y combustibles son algunas de las principales fuentes, las centrales térmicas que usan petróleo pueden ser fuentes de Pb y Ni.
- **Actividades industriales:** fabricación de productos químicos, fármacos, pigmentos, tintes, curtido de pieles, las fábricas de hierro y acero, fabricación y reciclaje de baterías entre otras.

- **Residuos domésticos:** aproximadamente 10% de la basura está compuesta por elementos traza; su enterramiento puede contaminar las aguas subterráneas, mientras que la incineración puede contaminar la atmósfera al liberar elementos volátiles y como consecuencia contaminar los suelos.

La alteración de los suelos agrícolas mexicanos, se ha incrementado en los últimos años, por la adición de distintas sustancias, como son: fertilizantes, plaguicidas, aguas residuales de origen industrial y doméstico, sedimentos de contaminantes atmosféricos (Seoáñez *et al.*, 1999). Los contaminantes en suelos y sedimentos se pueden hallar en seis formas como partículas, películas líquidas, adsorbidos, absorbidos, disueltos en el agua o como fases sólidas en los poros, para cada caso el comportamiento del contaminante es distinto (Rulkens *et al.*, 1995).

La generación de aguas residuales en nuestro país, producto de actividades domésticas, industriales y agrícolas, han generado un impacto negativo sobre el ambiente ya que en estas aguas van incluidas sustancias tóxicas que afectan a la flora y fauna de la región donde son utilizadas (Mendoza, 1981). Estas aguas residuales contienen concentraciones importantes de contaminantes orgánicos e inorgánicos entre ellos, bacterias coliformes, residuos orgánicos, minerales, elementos traza y otros compuestos tóxicos. Con el uso continuo e indiscriminado de esta agua, se puede conducir a la acumulación excesiva de éstos contaminantes en el suelo, que lo van deteriorando de forma temporal o definitiva modificando sus propiedades físicas y químicas que finalmente afectan negativamente a los cultivos (García *et al.*, 1997).

A la fecha no se aplican las medidas marcadas de control en los límites máximos permisibles de contaminantes en descargas de aguas residuales para uso agrícola NOM-001-SEMARNAT-1996, que excluyen a las hortalizas de ser regadas con estas aguas, ya que representan un peligro para la salud. De tal manera que la aplicación de aguas residuales en zonas de producción agrícolas por periodos largos pueden llegar a ser considerada de alto grado de incidencia en la contaminación del suelo y plantas.

Algunos elementos traza, son componentes inherentes de las actividades antropogénicas por lo que están presentes en desechos domésticos, agrícolas e industriales, los cuales son peligrosos para la biota, el hombre y el ambiente en general (Rubio *et al.*, 1996). Éstos elementos contribuyen fuertemente a la contaminación ambiental debido a que no son biodegradables ni termodegradables, percolan muy lentamente a las capas inferiores de los suelos y pueden acumularse sutilmente a concentraciones tóxicas para las plantas y animales (Bohn *et al.*, 1985).

Los elementos traza son potencialmente contaminantes ya que pueden contaminar el aire, agua, suelo y plantas cuando se absorben en altas concentraciones o se depositan en el suelo. Se pueden separar en dos grandes grupos aquellos que no tienen una función biológica y los que forman parte de los micronutrientes (Ryan y Chaney, 1994). Sus efectos en las plantas incluyen: necrosis en las puntas de las hojas, inhibición del crecimiento de raíces y de la planta en general, abatimiento de su producción, problema que afecta más a los agricultores (Torres y Johnson, 2001).

2.2.5 Presencia de elementos traza en el suelo

El término de metales pesados se utilizó por varios años para definir una serie de elementos con un número atómico mayor de 20, una densidad superior de 5 g cm^{-3} y que este fuera tóxico en concentraciones bajas. Sin embargo, este término es arbitrario e impreciso ya que incluye un gran número de elementos los cuales no son metales, ni tienen un número atómico mayor de 20 (Alloway, 1995).

En bioquímica, elemento traza es un compuesto químico que es necesario en cantidades ínfimas para el crecimiento, desarrollo y fisiología de un organismo; también puede ser referido como micronutriente. En geoquímica, un elemento traza es un elemento químico cuya concentración es menor de 1000 partes por millón en la corteza terrestre (Bowen, 1966). Algunos elementos traza son nutrimentos esenciales, requeridos en mínimas cantidades para apoyar el crecimiento, desarrollo y función óptima de un organismo, su detección de concentración es en partes por millón (Jones y Case, 1990).

Los elementos traza son elementos que están normalmente presentes en concentraciones bajas en suelos o plantas. Pueden ser o no esenciales para el crecimiento y desarrollo de plantas, animales y el hombre. Micronutrientes y metales pesados son dos términos que a veces se usan para describir categorías de elementos traza, y no se deben usar en sustitución de éstos últimos porque los micronutrientes implican siempre que los elementos son necesarios para el organismo y muchos elementos traza no son micronutrientes y respecto a los metales pesados, sólo se consideran aquellos con peso atómico mayor que el hierro (55.8 g/mol), esto excluiría a muchos elementos traza (Pierzynski *et al.*, 1993). Otros términos que se suelen usar para referirse a los elementos traza son metales traza, microelementos, elementos menores y trazas inorgánicas. Los elementos traza se clasifican dependiendo del potencial de toxicidad (Cuadro 1).

Cuadro 1. Clasificación de elementos traza de acuerdo a su potencial de toxicidad

Tipo 1 No crítico	Tipo 2 Potencialmente tóxico y relativamente disponibles	Tipo 3 Potencialmente tóxico pero insolubles o poco conocidos
Fe	Co, Ag, Sb, Ni, Cd, Be, Cu, Pt, Cr, Zn, Au, Mn, Sn, Hg, Mo, Pd, Pb, Tl	Hf, Ta, Os, Zr, Re, Rh, W, Ga, Ir, Nb, La, Ru

(Wuertz y Mergeay, 1997)

También a los elementos traza podemos dividirlos en dos grupos según su actividad biológica:

- Oligoelementos o micronutrientes, que son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales; son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital. En general, pasado cierto umbral se vuelven tóxicos, dentro de este grupo están: As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.
- Elementos sin función biológica conocida, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos, éstos son principalmente: Ba, Bi, Cd, Hg, Pb, Sb y Tl.

Para el crecimiento y desarrollo normal de los cultivos solo se necesitan 16 elementos, existen pruebas de 60 elementos químicos no esenciales que se encuentran en el tejido vegetal de la plantas. Dichos elementos pueden absorberse por las raíces en cantidades significativas, siempre y cuando se encuentren en forma de sales solubles y su concentración en el suelo supere los niveles óptimos (Navarro y Navarro, 2000). La absorción y acumulación de los elementos esenciales y los elementos tóxicos provocan síntomas diferenciales de toxicidad en las plantas (Figura 1).

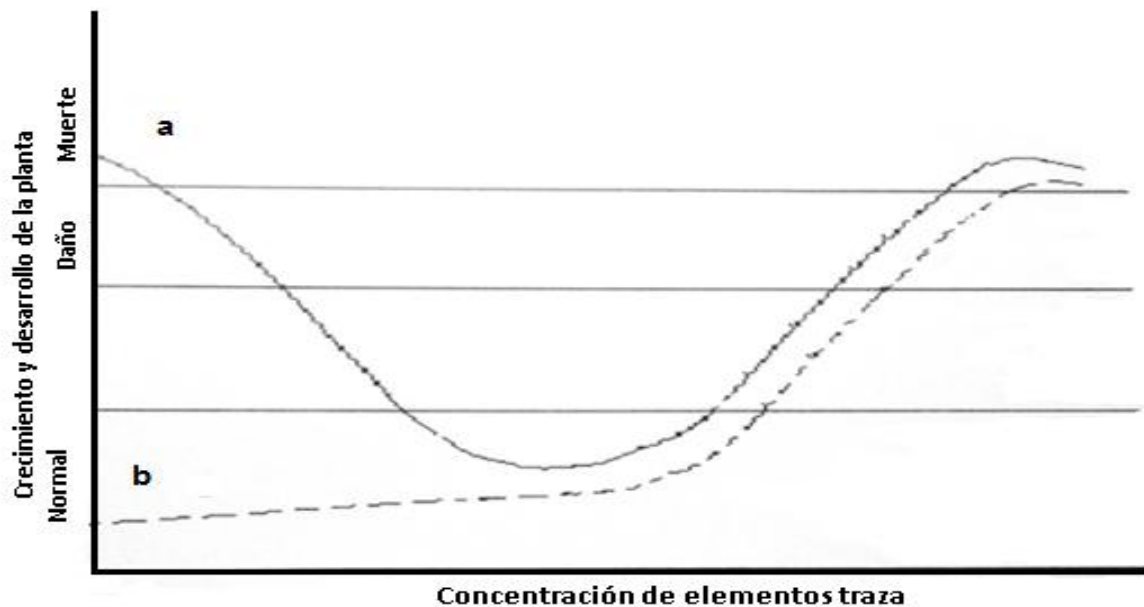


Figura 1. Diagrama esquemático modificado de la respuesta de la planta a elementos esenciales (a) y elementos tóxicos (b). Fuente: Kabata-Pendias y Pendias, 1986.

Cuando el contenido de elementos traza en el suelo alcanzan niveles que rebasan los límites máximos permitidos causan efectos como inhibición de crecimiento, desarrollo normal de las plantas y disminución de poblaciones microbianas (Martín, 2000). Estos elementos se encuentran generalmente como componentes naturales de la corteza terrestre, en forma de minerales, sales u otros compuestos. No pueden ser degradados o destruidos fácilmente de forma natural ya que no tienen funciones metabólicas específicas para los seres vivos (Abollino *et al.*, 2002).

2.2.6 Disponibilidad y acumulación de elementos traza

En la mayoría de los suelos agrícolas, existen pequeñas cantidades de B, Cu, Zn, Mn, Mo, Cd, etc., elementos que en concentraciones normales favorecen el crecimiento de las plantas principalmente en sus estadios tempranos (Chang *et al.*, 1992). Los elementos traza participan en varios procesos desde que son incorporados al suelo principalmente por actividades antropogénicas; se pueden incorporar al ciclo del agua, acumularse en tejidos vegetales o en el suelo por el resultado de diversas transformaciones químicas, vía proceso de adsorción, solubilización, precipitación y cambios en el estado de oxidación (Rubio *et al.*, 1996).

La absorción de elementos traza por las plantas es generalmente el primer paso para la entrada de éstos en la cadena alimentaria. La absorción y posterior acumulación dependen en primera instancia de la movilidad de los elementos traza desde la solución del suelo a la raíz de la planta (Kabata-Pendias, 2008). Todas las plantas absorben elementos traza del suelo donde se encuentran pero en distinto grado, dependiendo de la especie vegetal y contenido del suelo. Las plantas pueden adoptar distintas estrategias frente a la presencia de elementos traza en su entorno (Barceló *et al.*, 2003).

La capacidad de las plantas de absorber y almacenar elementos traza en sus órganos, se denomina bioacumulación y ha sido utilizada para calificar el índice de contaminación de algunos ecosistemas, sin embargo, los patrones de bioacumulación son muy variables, tanto entre especies vegetales como entre los diferentes elementos y no siempre existe una relación extrapolable (Gadd, 2000). La bioacumulación de elementos traza y otros posibles contaminantes en las plantas varía según la especie y naturaleza de los contaminantes. Así como la capacidad de retención del suelo, interacción planta-raíz-elemento y al metabolismo del vegetal (Vig *et al.*, 2003).

Las plantas se pueden clasificar en tres grupos de acuerdo a sus características en la absorción de elementos traza (Baker, 1981; Olayunka, 2008):

a) Excluseras: plantas que crecen en suelos con un amplio intervalo de concentración de elementos traza, pero su absorción y translocación a tallos y hojas es restringida o nula.

b) Indicadoras: plantas que reflejan los efectos de la concentración de elementos traza en suelos.

c) Acumuladoras: plantas que concentran activamente elementos traza en sus tejidos.

2.2.7 Factores del suelo que afectan su acumulación y disponibilidad

La toxicidad de un elementos traza no sólo depende de sí mismo sino de las características del suelo donde se encuentre. Los elementos traza pueden ser retenidos en los suelos, por mecanismos de adsorción: sobre minerales de arcilla, oxihidróxidos metálicos y materia orgánica.

Los elementos traza contribuyen fuertemente a la contaminación ambiental, la cantidad de éstos en el suelo está en función del pH, contenido de arcillas, materia orgánica, capacidad de intercambio catiónico (Sauve *et al.*, 2000). Los factores que influyen en la movilización de elementos traza en el suelo son: características del suelo: pH, potencial redox, composición iónica de la solución del suelo, capacidad de intercambio, presencia de carbonatos, materia orgánica, textura; naturaleza de la contaminación: origen de los elementos y forma de depósito y condiciones ambientales: acidificación, cambios en las condiciones redox, variación de temperatura y humedad (Sauquillo *et al.*, 2003).

2.2.7.1 pH

Es una propiedad muy importante del suelo, se asocia con el grado de saturación de bases y absorción nutrimental de algunos elementos (Alloway, 1995). La concentración de elementos traza en la solución del suelo y su disponibilidad para los vegetales, disminuyen conforme aumenta el pH del suelo. Las características químicas de los elementos traza permiten que los hidróxidos puedan adsorberlos a pH alcalino, transformándolos a compuestos insolubles (Bohn *et al.*, 1993). El pH es una variable que define la movilidad del catión, debido a que en medios moderadamente altos se

produce la precipitación como hidróxidos. La adsorción y solubilidad de los elementos traza está fuertemente condicionada por el pH (Sauve *et al.*, 2000).

La Figura 2 muestra el porcentaje de cada elemento traza que puede ser adsorbido por el suelo dependiendo del pH. La mayoría de los elementos traza tienden a estar más disponibles a pH ácido, excepto As, Mo, Se y Cr, los cuales tienden a estar más disponibles a pH alcalino (Kabata-Pendias, 2000).

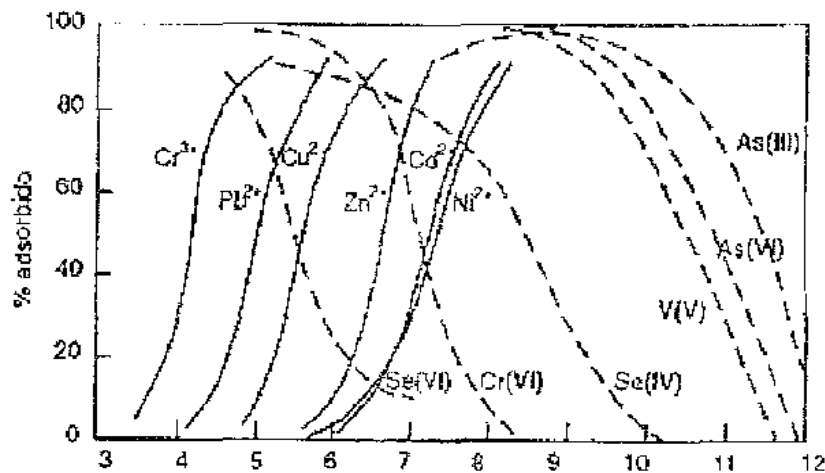


Figura 2. Influencia del pH sobre la adsorción de algunos elementos traza, a diferentes pH Fuente: Kabata-Pendias (2000)

2.2.7.2 Textura y estructura

Textura es la proporción de arena, limo y arcilla en el suelo. De acuerdo a la clasificación de USDA los diámetros de partícula para arena es de 50 a 2000 μm , limo 2 a 50 μm y arcilla menor de 2 μm . las combinaciones posibles en los porcentajes de arcilla, limo y arena pueden agruparse en unas pocas clases texturales (Porta *et al.*, 2008). Las cantidades relativas de cada tipo de partícula determinan la textura de un suelo y tienen influencia directa sobre sus propiedades físicas, químicas y biológicas (Miller, 1994; Van Deuren *et al.*, 2002).

Los suelos se dividen en suelos de textura fina y suelos de textura gruesa, en los primeros predominan las arcillas y tienen una mayor superficie activa que los suelos arenosos, poseen mayor capacidad de adsorción de nutrientes debido a que tienen alta capacidad de intercambio catiónico, aunque depende de la mineralogía de las

arcillas, usualmente son más fértiles; mientras tanto los suelos arenosos son más porosos y permiten una rápida infiltración del agua. Los suelos con textura fina o con horizontes con altos niveles de materia orgánica tienen una mayor capacidad de adsorción de elementos traza que los suelos con textura arenosa o baja cantidad de materia orgánica (Porta *et al.*, 1990; Stahl y James, 1991).

La distribución de partículas del suelo es importante, ya que la arcilla tiende a adsorber a los elementos traza. Por el contrario los suelos arenosos carecen de capacidad de fijación de elementos traza, los cuales pasan rápidamente al subsuelo y pueden contaminar los mantos freáticos. La estructura favorece la entrada e infiltración de la contaminación de éstos elementos en el suelo (Girón, 2008).

2.2.7.3 Materia orgánica

Está compuesta por sustancias que poseen propiedades de intercambio semejantes a las partículas de arcillas y tienen alta afinidad hacia los cationes metálicos polivalentes y bivalentes. Los ácidos fulvicos y húmicos absorben a los iones metálicos por atracción electrostática y formación de enlaces (Seonáñez, 1999). Los componentes orgánicos reaccionan con los elementos formando complejos de cambio y quelatos. Los elementos traza una vez que forman quelatos o complejos pueden migrar con mayor facilidad a lo largo del perfil. La materia orgánica puede adsorber fuertemente a algunos elementos, como es el Cu, que pueden estar en forma no disponible por las plantas. Por eso algunas plantas que crecen en suelos orgánicos, presentan carencia de ciertos elementos como Cu, Pb y Zn que forman quelatos solubles muy estables (Sauve *et al.*, 2000).

2.2.7.4 Capacidad de intercambio

La capacidad de intercambio catiónico (CIC), es una propiedad química que tienen las arcillas del suelo para retener e intercambiar cationes de Ca, Mg, K, Na, H y NH₄. A partir de esta propiedad es posible inferir acerca del tipo de arcilla presente, la magnitud de la reserva nutricional, grado de intemperismo y fertilidad de los suelos. Con respecto al tipo de arcilla, la retención es mínima para los minerales del grupo

caolín, baja para illitas, alta para esmectitas y máxima para las vermiculitas, cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico, mayor será la capacidad del suelo para intercambiar iones positivos (Pierce *et al.*, 1999).

Capacidad de intercambio catiónico, está en función del contenido de arcilla y materia orgánica, fundamentalmente; en general cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico, mayor será la fijación de elementos traza en el suelo (Sauve *et al.*, 2000). El poder de adsorción de los distintos elementos traza depende de su valencia y del radio iónico hidratado; a mayor tamaño y menor valencia, se retienen con menor fuerza (Ahumada *et al.*, 1999).

2.2.7.5 Condiciones redox

El potencial de oxidación-reducción es un indicador del estado en que se encuentra un elemento, en estado oxidado o reducido. Los diagramas de pH se utilizan para mostrar la estabilidad de compuestos de elementos traza y proporciona un método fácil para predecir el comportamiento frente a un cambio en las condiciones ambientales. En condiciones reductoras el Fe^{3+} se transforma en Fe^{2+} , los iones reducidos son mucho más solubles. Las condiciones redox pueden afectar indirectamente la movilidad de elementos, muchos elementos traza están asociados o adsorbidos a hidróxidos de Fe y Mn, éstos no son estables a pH bajos y se convierten en FeS o FeCO_3 dependiendo de las condiciones químicas, cuando esto ocurre los elementos que estaban asociados con los hidróxidos de Fe y Mn se movilizan (Kabata-Pendias y Pendias, 2000).

2.2.7.6 Óxidos e hidróxidos de Fe y Mn

Tienen una alta capacidad de fijar a los elementos traza e inmovilizarlos, éstos compuestos se presentan finamente diseminados en la masa del suelo por lo que son muy activos. Los suelos con altos contenidos de Fe y Mn tienen una gran capacidad de adsorber elementos divalentes, especialmente Cu, Pb y en menor extensión Zn, Co, Cr, Mo y Ni (Doménech, 1997).

2.2.7.7 Carbonatos

Forman parte de la composición química de numerosas rocas, existen diferentes grupos de carbonatos como: el grupo de la calcita, del aragonito y dolomita en el suelo. La presencia de carbonatos garantiza el mantenimiento de valores altos de pH, éstos tienden a precipitar los elementos traza. El cadmio y otros elementos, presentan una marcada tendencia a quedar adsorbido por los carbonatos (López y Grau, 2005).

2.2.8 Efectos de los elementos traza

Es importante mencionar que no todas las plantas presentan la misma sensibilidad, ni capacidad de absorción de elementos traza disponibles. Existe diversos elementos en las plantas que son esenciales para su desarrollo a bajas cantidades, consideradas como óptimas; mientras que en exceso tienen un efecto tóxico. Las plantas absorben elementos del suelo en distinto grado, dependiendo de la especie vegetal y concentración, éstas pueden adoptar diferentes estrategias frente a la presencia de elementos en su entorno (Barceló *et al.*, 2003).

Los elementos traza que se consideraron peligrosos para el hombre y el ambiente según la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA) son:

2.2.8.1 Plomo

No tiene una función biológica, es un elemento móvil que puede translocarse de las raíces al follaje de la planta. Presenta dos estados de oxidación Pb (II) y (IV), el divalente es más estable pero el tetravalente presenta mayor poder oxidante, es un contaminante común en las descargas de la minería y refinación de metales, así como en las emisiones de vehículos con motores de gasolina y otros derivados del petróleo. Además es vertido por diferentes tipos de industrias que lo utilizan como materia prima (Alloway, 1995).

Es un contaminante altamente tóxico, su presencia en el ambiente se debe principalmente a las actividades antropogénicas como la industria, minería y fundición. En los suelos contaminados con Pb se suele encontrar también Cd y Zn por analogía

entre sus propiedades y características metálicas. El Pb presente en suelos contaminados puede llegar a inhibirse mediante la aplicación de fósforo y óxidos de manganeso; sin embargo, éstos tratamientos pueden llegar a afectar la biodisponibilidad de otros elementos esenciales como el Zn (Hettiarachi y Pierzynski, 2002).

Según lo reportado por varios autores, el Pb puede causar diversos daños en las plantas en diferentes grados de acumulación. La acumulación de Pb, a medida que se incrementa las dosis en el suelo hasta niveles menores a 1000 mg kg^{-1} , se incrementa rápidamente en los órganos de la planta, lo que ocasionan la muerte de estas (Kabata-Pendias, 2000; Rodríguez *et al.*, 2006). Se ha detectado que el Pb igual que otros elementos, tiene un efecto neurotóxico, dañando el sistema nervioso central y periférico. Williamson y Teo, 1986 concluyeron a través de muchas investigaciones, sobre todo en situaciones de baja exposición que tiene algún efecto sobre la inteligencia, funciones de comportamiento y cognoscitivas en niños.

Las funciones fisiológicas que afecta el Pb, se relacionan con su capacidad para unirse a grupos sulfuros de las proteínas, a través de las cuales ejerce una gran influencia para limitar la actividad de los grupos sulfhidrilos, causando mal funcionamiento de riñones, sistema reproductivo e hígado (Manahan, 1994). También interactúa con los grupos carboxilos y fosforilos, interfiriendo en la síntesis de hemoglobina (Bergmann, 1993). Los efectos de intoxicación se manifiestan por dolores de cabeza y musculares, fatiga general así como una condición de irritabilidad. El elemento después de pasar por la sangre, donde se acumula temporalmente al ser absorbido, se reubica posteriormente en los huesos, dado que tiene una efectiva función condensadora en la formación de los fosfatos de calcio, por lo que es en ese tejido donde se acumula indefinidamente.

2.2.8.2 Cobre

El Cu es un elemento esencial para las plantas ya que activa a numerosas enzimas que participan en reacciones redox y es constituyente de la citocromo oxidasa en el proceso

de respiración (Kabata-Pendias y Pendias, 1986). En la corteza terrestre el contenido de Cu puede situarse alrededor de 70 mg kg^{-1} , siendo los sulfuros los minerales más abundantes y la principal fuente suministradora del elemento al suelo. En los suelos, la cantidad de Cu es variable, pudiendo oscilar por lo general entre 5 y 50 mg kg^{-1} (Bohn *et al.*, 1993)

La fijación de Cu por la materia orgánica se considera la causa principal de deficiencia en plantas creciendo en suelos con alto contenido orgánico. En algunos casos el Cu es fuertemente retenido que queda en una situación no disponible por la planta, en otros casos puede estar muy débilmente y puede ser fácil su absorción. El pH influye sobre la disponibilidad de Cu para las plantas, ya que se solubiliza y se pierde por lixiviación, estas pérdidas pueden llegar a provocar deficiencia (Navarro y Navarro, 2003).

2.2.8.3 Cadmio

Este elemento es considerado como un elemento traza, se clasifica como un elemento cancerígeno y según la EPA es una sustancia peligrosa (en sus formas químicas acetato, bromuro y cloruro), constituyente de desechos peligrosos. El Cd se encuentra en las rocas ígneas y sedimentarias en una proporción no mayor a 0.3 mg kg^{-1} . No se considera esencial para las plantas ya que causa disturbios fisiológicos a bajas concentraciones (Kabata-Pendias y Pendias, 1986). El Cd, Pb, Hg, y As son los cuatro elementos tóxicos más importantes en alimentos, de los cuales los tres primeros son elementos traza (Duffus, 2002).

Kabata-Pendias y Pendias (1992) menciona que el Cd es un material altamente resistente a la corrosión, es empleado para recubrimiento de varios metales (Fe y Cu); se emplea en aleaciones con Cu, Ni, Au, Ag, Bi y Al para facilitar su fundición. El Cd forma varios complejos $[\text{CdCl}]^+$, $[\text{CdOH}]^+$, $[\text{CdHCO}_3]^+$, $[\text{Cd}(\text{Cl})_3]$, pero la forma catiónica (Cd^{2+} hidratado) es la más común. No se considera esencial para las plantas ya que causa disturbios fisiológicos a bajas concentraciones (Kabata-Pendias y Pendias, 1986).

El Cd es un elemento generalmente tóxico a todas las formas de vida, su ingestión y acumulación en los humanos produce los siguientes efectos: náuseas, abundante salivación, vómito, diarrea, dolores abdominales e inflamación de músculos. Mientras que la ingestión crónica causa enfisema pulmonar, cuando se inhalan humos que lo contienen; anemia, daño en los conductos renales, alta presión sanguínea, destrucción de testículos y glóbulos rojos (Albert, 1990). Se considera que el riñón es el órgano más dañado en las poblaciones expuestas a los efectos del Cd. Las enfermedades crónicas obstructivas de las vías respiratorias están asociadas a la exposición prolongada e intensa por inhalación. Hay pruebas de que esa exposición al Cd puede contribuir al desarrollo de cáncer del pulmón aunque las observaciones en trabajadores expuestos han sido difíciles de interpretar a causa de la presencia de factores que inducen a confusión (WHO, 1992).

2.2.8.4 Níquel

De acuerdo a la clasificación reportada por Kabata-Pendias y Pendías (1992), el Ni es un elemento cancerígeno, los compuestos de Ni clasificados como sustancias peligrosas son: NiCl_2 , Ni(OH)_2 , $\text{Ni(NO}_3)_2$ y $\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$. El Ni es constituyente de desechos peligrosos según la EPA. El Ni se asocia a algunos compuestos (carbonatos, fosfatos y silicatos) y se puede presentar en los sulfitos, arsenitos y en los minerales ferromagnesianos. La cantidad del Ni disponible decrece al aumentar el pH, por lo que a valores ácidos habrá mayor disponibilidad (Alloway, 1995).

El Ni puede encontrarse de maneras muy diversas en el suelo, como mineral cristalino inorgánico, en complejos quelados o como ion libre. El comportamiento de los compuestos de Ni en el suelo depende no solo de las propiedades de cada compuesto sino también del tipo de suelo. Con la disminución del pH en el suelo, aumenta el contenido de Ni disponible para las plantas (Prieto-García *et al*, 2007). El Ni puede llegar a ser menos adsorbidos en el suelo, ya que este puede ser fácilmente absorbido por las plantas y ser ligeramente tóxico para las mismas, siendo un elemento móvil en los tejidos de las plantas, se acumulan en las hojas y en las semillas (Corinne *et al.*, 2006).

2.2.8.5 Zinc

El Zn en el suelo forma parte estructural de minerales ferromagnesianos, sales y en el complejo de intercambio como complejos orgánicos y en forma soluble e insoluble. Dentro de la planta, participa en la síntesis del aminoácido triptófano y constituye a la enzima ácido glutámico deshidrogenada (Kabata-Pendias y Pendias, 1986).

Los elementos acumulados en la superficie del suelo se reducen lentamente mediante la lixiviación, consumo por las plantas y la erosión. Para el caso del Zn en suelos agrícolas, el contenido total puede oscilar entre 10 y 300 mg kg⁻¹. Cuando el pH es menor a 5, el Zn se encuentra disponible para las plantas y puede lixivarse a capas profundas del suelo. La absorción de Zn por las plantas disminuye a la mitad cuando el pH del suelo aumenta de 5 a 7 (Puga *et al.*, 2006). Marschner (1995) señala que el Zn en altas concentraciones afecta la fertilidad del suelo y rendimiento, por lo que la raíz presenta un mayor crecimiento y retención de nutrientes que luego serán trasladados hacia la parte aérea de la planta.

El tiempo que le toma al Cd, Cu y Pb alcanzar la mitad de su actual concentración en suelos es de 15-1100, 310-1500 y de 740-5900 años, respectivamente, dependiendo del tipo de suelo y de sus parámetros fisicoquímicos (Alloway, 1995). Los elementos traza que ingresan en pequeñas cantidades en los suelos encuentran lugares específicos de adsorción, donde son retenidos fuertemente en los coloides orgánicos e inorgánicos (Sauve *et al.*, 2000). Adiciones continuas de elementos traza pueden acumularse en los suelos hasta alcanzar niveles tóxicos para el crecimiento de las plantas (Chang *et al.*, 1992).

El beneficio que ha tenido la aplicación de aguas residuales para riego agrícola, se refleja en altos rendimientos, por el alto contenido de materiales orgánicos y elementos nutritivos que transportan dichas aguas; gracias a estas propiedades en la región los rendimientos alcanzados en la mayoría de los predios sin fertilizar son semejantes o mayores a las producciones de otras zonas del país donde se aplican grandes cantidades de fertilizantes. El uso de estas aguas tienen grandes ventajas, pero debido

a las descargas de desechos de las industrias existen grandes cantidades de elementos traza, los cuales se han ido acumulando en el suelo y de ahí pasan a las plantas. Así mismo, éstos elementos son transportados al ganado a través del forraje consumido e indirectamente sobre los humanos que se alimentan del ganado.

Para obtener mayor información de la acumulación de éstos elementos traza en el suelo y su disponibilidad hacia los cultivos, se planteó la siguiente investigación, la cual tiene como objetivos analizar la acumulación en los componentes del suelo y disponibilidad de los elementos Cu, Zn, Ni, Pb y Cd con relación al tiempo de riego con aguas residuales. La importancia de este trabajo radica en el peligro que representa la contaminación de suelos, así como las consecuencias que ocasionan éstos contaminantes en la salud del ganado y humanos que consumen la producción agrícola obtenida en el distrito de riego 003.

2.3 OBJETIVOS

2.3.1 Objetivo general:

Determinar la biodisponibilidad de elementos traza hacia los cultivos de alfalfa y maíz, así como su acumulación en el suelo en función de tiempo de riego con aguas residuales en cuatro zonas en el Distrito de Riego 003 de Tula.

2.3.2 Objetivos particulares:

- Clasificar a las parcelas con relación a las características físicas y químicas de manera cuantitativa y cualitativa.
- Distinguir la biodisponibilidad de elementos traza en los cultivos de maíz y alfalfa
- Comparar la concentración de elementos traza en el suelo de las cuatro zonas del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.
- Comparar la absorción de elementos traza en las plantas de maíz y alfalfa con relación al tiempo de riego.
- Identificar la relación entre los elementos traza totales, extractables y en material vegetal con las características fisicoquímicas del suelo y tiempo de riego.

2.4 HIPÓTESIS

2.4.1 Hipótesis general:

Los elementos traza se acumulan de manera similar en diferentes periodos de años de riego con aguas residuales tanto en cultivos de alfalfa como de maíz.

2.4.2 Hipótesis particulares:

- La concentración de elementos traza es diferente en las cuatro zonas
- Los elementos traza se han acumulado en los suelos del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.
- Los elementos traza están disponibles en altas concentraciones para las plantas de maíz y alfalfa
- Los elementos traza están en mayor concentración en las plantas que se encuentran en las zonas de mayor tiempo de riego.
- La concentración de elementos traza totales, extractables y en material vegetal tiene relación con las características fisicoquímicas del suelo y tiempo de riego.

2.5 MATERIALES Y MÉTODOS

2.5.1 Localización de la zona de muestreo

Los suelos con que se trabajó en este estudio se encuentran en el DDR 003 de Tula, el cual está ubicado en el centro-suroeste del estado de Hidalgo, entre los paralelos 19°40' 01" Norte, 99°27'57" de longitud, con una altitud media de 1985 msnm, dentro del Valle del Mezquital (Figura 3). La temperatura media anual es de 14.8°C, ocurre la máxima en mayo con 17.3°C y la mínima en noviembre con 9.4 °C. La precipitación total anual es de 543.4 mm con máxima incidencia en septiembre (117.4 mm) y una mínima en enero (8.8 mm).

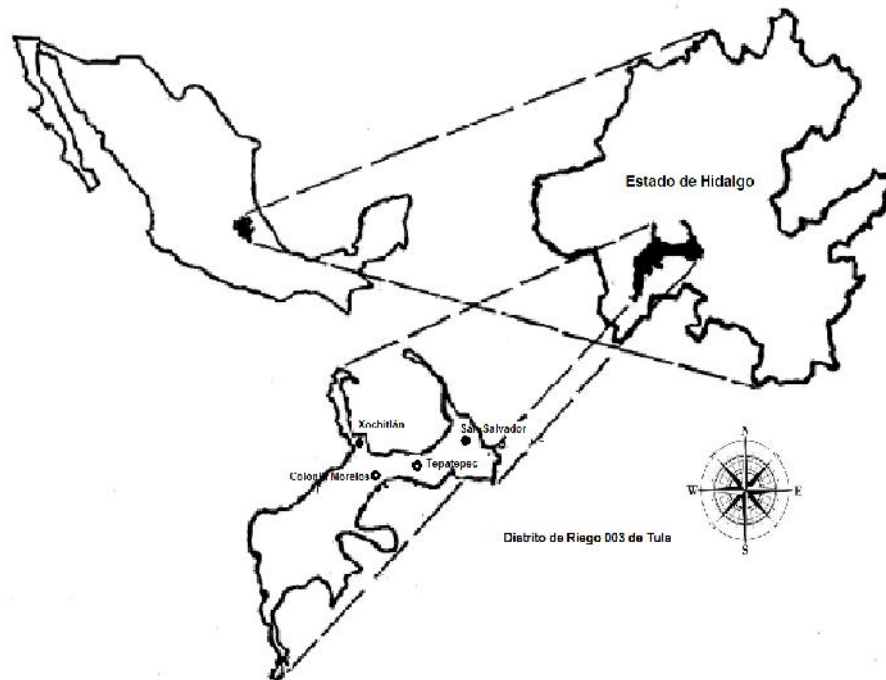


Figura 3. Ubicación del área del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.

El DDR 003 se abastece por el río El Salto a través del Tajo de Nochistongo y por el río Salado a través de los Tuneles de Tequisquiac y las aguas negras provenientes de la cuenca de México que se descargan por el Emisor Central del drenaje profundo de la Ciudad de México las cuales son depositadas en las presas de almacenamiento Taxhimay, Requena y Endho. Estas aguas se distribuyen a las parcelas agrícolas a través de diez canales principales, en orden de importancia y por su capacidad de conducción son: Salto Tlamaco, Requena, Tlamaco-Juandho, Endho, Dendho, Ajacuba, Xotho, Artículo 27 Constitucional, Viejo Requena y Zanja del Nopal.

2.5.2 Área de estudio

Con base en la información generada en la entrevista realizada al Ing. Esuberto Villa Gómez, Jefe de operaciones del DDR 003 se seleccionaron las zonas de muestreo con la finalidad de analizar la acumulación de los elementos traza en el suelo a través del tiempo. El trabajo de campo se realizó en cuatro zonas del Distrito de Riego 003 de Tula, en el mes de abril de 2012. Las zonas de muestreo se pueden ver en el Cuadro 2 con relación al tiempo de riego.

Cuadro 2. Zonas de muestreo ubicadas en el Distrito de Riego 003

	Zona de muestreo	Periodo de riego (años)
1.	Colonia Morelos 1910	102
2.	Tepatepec 1960	52
3.	Xochitlán 1977	35
4.	San Salvador 1985	27

La selección de los sitios de muestreo se determinó de acuerdo a la antigüedad de riego, permisos de los productores y que se establecieran los cultivos de maíz y la alfalfa. En el Cuadro 3 se presentan una relación de los suelos muestreados.

Cuadro 3. Descripción y ubicación de muestras en el Distrito de Riego 003

No. muestra	Cultivo	Tiempo de riego (años)	Zona	Localidad	Ubicación
1	Alfalfa	27	San Salvador	Poxindejhe	N20 16.403 W98 59.372
2	Alfalfa	27	San Salvador	Poxindejhe	N20 16.414 W98 59.368
3	Alfalfa	27	San Salvador	Poxindejhe	N20 16.490 W98 59.494
4	Maíz	27	San Salvador	Poxindejhe	N20 16.379 W98 59.383
5	Maíz	27	San Salvador	Bocaja	N20 15.572 W99 00.493
6	Maíz	27	San Salvador	El Rosario	N20 15.045 W99 00.493
7	Alfalfa	35	Xochitlán	La Mora	N20 19.406 W99 12.297
8	Alfalfa	35	Xochitlán	La Mora	N20 19.540 W99 12.216
9	Alfalfa	35	Xochitlán	La Mora	N20 19.717 W99 12.558
10	Maíz	35	Xochitlán	La Mora	N20 19.399 W99 12.289
11	Maíz	35	Xochitlán	La Mora	N20 19.162 W99 12.477
12	Maíz	35	Xochitlán	La Mora	N20 18.570 W99 11.863
13	Alfalfa	52	Tepatepec	Lázaro Cárdenas	N20 13.977 W99 06.166
14	Alfalfa	52	Tepatepec	Tepatepec	N20 14.427 W99 06.905
15	Alfalfa	52	Tepatepec	El Bravo	N20 15.007 W99 04.752
16	Maíz	52	Tepatepec	Lázaro Cárdenas	N20 13.664 W99 06.103
17	Maíz	52	Tepatepec	Lázaro Cárdenas	N20 13.731 W99 06.204
18	Maíz	52	Tepatepec	Lázaro Cárdenas	N20 14.157 W99 06.258
19	Alfalfa	102	Colonia Morelos	Colonia Morelos	N20 14.538 W99 08.398
20	Alfalfa	102	Colonia Morelos	Dos Cerros	N20 14.928 W99 08.095
21	Alfalfa	102	Colonia Morelos	La Puerta	N20 14.796 W99 07.035
22	Maíz	102	Colonia Morelos	Colonia Morelos	N20 14.546 W99 08.330
23	Maíz	102	Colonia Morelos	Colonia Morelos	N20 14.406 W99 08.355
24	Maíz	102	Colonia Morelos	Colonia Morelos	N20 14.432 W99 08.374

Se seleccionaron 24 parcelas de aproximadamente 1 ha cada una (Figura 4), 12 ha cultivadas con maíz y 12 ha de alfalfa.

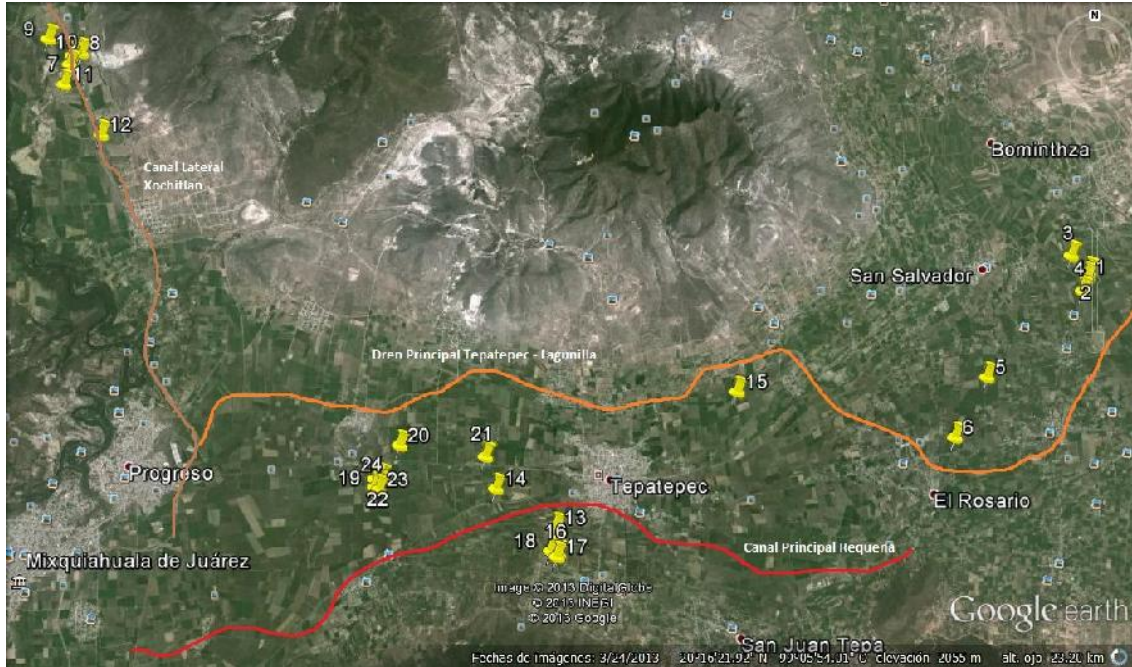


Figura 4. Ubicación de los sitios de muestreo en las cuatro zonas en el DDR 003.

2.5.3 Muestreo de suelo y planta

Se muestrearon 24 ha, de las cuales 3 ha fueron de maíz y 3 ha de alfalfa por cada zona. El muestreo se realizó teniendo en cuenta los estudios de Pérez *et al.* (2008); Carrillo, (2003); Neri, (2008); Larenas, (2010) y González-Flores *et al.* (2011). Las muestras de suelo se tomaron mediante muestreo en zig-zag, cuando el suelo tenía una humedad de 40% a 30%. Se tomaron 10 submuestras por cada parcela para formar una muestra compuesta por hectárea, teniendo un total de 24 muestras compuestas.

Para la obtención de la submuestra se deshierbo la superficie del suelo e introdujo la pala, realizando un hoyo en forma de “V” a 30 cm de profundidad, se tomó un trozo de suelo de 5 a 7 cm de espesor en uno de los lados oblicuos del hoyo, desechando los bordes y ocupando la parte central del trozo. La muestra se colocó en un bote para después homogenizarla. Finalmente, se mezclaron todas las submuestras y se redujo el volumen por cuarteo, para obtener un kilogramo de suelo en la muestra compuesta, la cual se colocó en una bolsa de plástico, se etiquetó con fecha de muestreo, lugar del predio y tipo de cultivo. Para el cultivo de maíz se realizó el muestreo en la etapa de

emergencia de siembra (cuando la planta tuvo de tres a cuatro hojas) y en el cultivo de alfalfa el muestreo se hizo después del primer corte. Todos los muestreos se realizaron en la capa arable del suelo (0 a 30 cm).

La recolección de las muestras para material vegetal se realizó mediante muestreo en zig-zag en toda la parcela, en el mismo lugar donde se colectaron las muestras de suelo. Para el cultivo de maíz se tomaron 10 plantas y para el cultivo de alfalfa se recolectaron 20 plantas por hectárea.

2.5.4 Preparación de la muestra

Las muestras de suelo se secaron a temperatura ambiente y en la sombra. Después se pasaron por un tamiz 10 de abertura de 2 mm para realizar los análisis de caracterización y cuantificación de elementos traza. Pérez-Cid *et al.* (1996) estableció que existe mayor eficiencia de extracción cuando el tamaño de partícula es menor de 2 mm. Este procedimiento también fue utilizado por Carrillo-González, (2003); Neri, (2008) y Larenas, (2010).

Las muestras de material vegetal, se lavaron con agua potable, después con jabón extran a 5% y por último con agua destilada. Las muestras se colocaron en bolsas de papel de estraza y se rotularon para su análisis. En el laboratorio se secaron en la estufa por 72 h a una temperatura de 65 a 70°C. Posteriormente el material se colocó en un molino de acero inoxidable, para facilitar el proceso de análisis y lograr una buena homogenización (Vázquez, 1999; Pérez-Olvera *et al.*, 2008).

Para analizar el comportamiento de los elementos traza en el suelo, este trabajo de investigación se divide en dos fases: en la primera fase se analizó la biodisponibilidad y acumulación de elementos traza en diferentes tiempos de riego con aguas residuales en cuatro zonas agrícolas del DDR 003 en Tula, Hgo. La metodología que se utilizó para caracterización y cuantificación de elementos traza en material vegetal, total y extractable en suelo es la siguiente:

2.5.5 Análisis químicos

Los análisis para las características físicas y químicas al suelo y vegetal se realizaron por triplicado en el laboratorio de Química de suelos del Colegio de Postgraduados (Cuadro 4).

Cuadro 4. Análisis químicos de suelos y material vegetal

Tipo de análisis	Información reportada
Caracterización	Textura, materia orgánica, pH, CE, P, Ca, Mg, K, Na, CIC
Elementos traza	Contenido de totales, extractables, en material vegetal y fraccionamiento de Cu, Zn, Ni, Pb y Cd.

2.5.5.1 pH del suelo (relación suelo: agua 1:2). En un frasco se pesó 10 g de suelo seco y tamizado, se adicionó 20 mL de agua destilada y se puso durante 15 min en un agitador oscilatorio a 120 ciclos por min. La suspensión se dejó reposar por 15 min y se tomó la lectura con un potenciómetro marca Termo ORION, modelo 601 (Jackson, 1964).

2.5.5.2 Conductividad eléctrica (relación suelo: agua 1:2). En un frasco se pesó 10 g de suelo seco y tamizado, se adicionó 20 mL de agua destilada y se colocó durante 15 min en un agitador oscilatorio a 120 ciclos por min. La suspensión se dejó reposar por 12 h y se tomaron las lecturas en el sobrenadante con un puente de conductividad, Conductronic CL35 (Richards, 1973).

2.5.5.3 Materia orgánica (Walkley y Black). En un matraz Erlenmeyer se pesó 0.5 g de suelo de boca ancha de 500 mL, se agregó 10 mL de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 1N y se agitó el matraz suavemente para suspender el suelo dentro de la solución. Se añadió 20 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, dirigiéndose éste al centro de la suspensión; agitando suavemente hasta que quedaron mezclados el suelo y los reactivos. Se agitó por 1 min y se dejó reposar por 30 min. Se agregó 200 mL de agua destilada, 10 mL de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) y 20 gotas del indicador de sulfato de bario de difenilamina ($BaSO_4$). Posteriormente se tituló la solución con sulfato ferroso ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 0.5 N (Walkley, 1947).

2.5.5.4 Textura. En un vaso de aluminio se pesó 50 g de suelo, se agregaron 20 mL de hexametáfosfato de sodio (NaPO_3)₆ al 5% y 500 mL de agua destilada. Se agitó durante 15 min en un dispersor mecánico, después se vació esta mezcla a una probeta de 1000 mL y se ajustó el volumen con agua destilada a 950 mL. Se agitó con una varilla de aluminio durante 1 min, se tomó la temperatura y después se colocó el hidrómetro Bouyoucos al centro de la suspensión soltándose suavemente para poder hacer la primera lectura, se dejó reposar 2 h, se tomó la temperatura y segunda lectura (Day, 1965).

2.5.5.5 Capacidad de intercambio catiónico (método de acetato de amonio 1N pH 7). Se pesó 5 g de suelo y se colocó en un tubo de centrifuga de 50 mL. Se añadió 33 mL de solución de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 1N, pH7. Se agitó en posición horizontal durante 10 min, se centrifugó a 2000 rpm durante 10 min. Se traspasó el sobrenadante a un matraz aforado de 100 mL, se repitió este procedimiento por tres veces. Los tres sobrenadantes se guardaron para la determinación posterior de los cationes intercambiables, después de que esta solución se aforó a 100 mL con acetato de amonio 1N. A este mismo suelo se le agregó 33 mL de cloruro de amonio (NH_4Cl) 1N; se agitó durante 10 min y luego centrifugó por 10 min. El sobrenadante se desechó, se repitió 3 veces este mismo paso. Después se añadió 33 mL de la solución de cloruro de amonio 0.25N, se agitó durante 10 min y centrifugó por 10 min, el sobrenadante se desechó, se repitió 3 veces este mismo paso.

Se realizó la prueba de cloruros, donde se agregó 33 mL de una mezcla de alcohol etílico y agua 1:1 se agitó centrifugó por 10 min, después se tomó una alícuota de 10 mL del sobrenadante alcohólico en un tubo de ensaye, se añadieron 4 o 5 gotas de nitrato de plata (AgNO_3) 0.1N. Si se observaba un ligero precipitado blanco, la reacción era positiva y se continuaba el lavado hasta que la prueba de cloruros fuera negativa. Después que la prueba de cloruros dio negativo, se agregaron 33 mL de cloruro de sodio (NaCl) a 10%, se agitó y centrifugó por 10 min, el sobrenadante se traspasó a un matraz aforado de 100 mL, repitiéndose este procedimiento tres veces. Se guardaron

los tres sobrenadantes para la determinación posterior de la CIC total, después de que esta solución se aforó a 100 mL con cloruro de sodio a 10%.

Para determinar la CIC total se tomó una alícuota del sobrenadante en cloruro de sodio de 50 mL, la cual se transfirió a un matraz Kjeldhal de 300 mL, se le agregó 20 mL de hidróxido de sodio (NaOH) a 40% y se conectó al aparato de destilación para recoger el producto de la destilación en un matraz Erlenmeyer, el cual contenía 5 gotas de mezcla del indicador (verde de bromocresol y rojo de metilo) y 10 mL de ácido bórico (H_3BO_3). Se paró la destilación al recibir 75 mL de destilado en el matraz Erlenmeyer, para después titular con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.1 N, hasta conseguir un punto de vire de verde a rosado (Chapman, 1965).

2.5.5.6 Determinación de fósforo (método Olsen). Se colocó en un frasco de plástico de 100 mL 2.5 g de suelo, donde se añadió 50 mL de la solución extractora de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) 0.5M y una cucharadita de carbón activado. La suspensión se puso durante 30 min en un agitador mecánico regulado a 180 oscilaciones por minuto. La suspensión se filtró en papel Whatman No. 40. A un tubo de ensaye se traspasaron 2 mL del extracto, se añadió 5 mL de agua destilada, 2 mL de solución de molibdato de amonio ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) y 1 mL de cloruro estañoso diluido ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$). Se agitó y dejó en reposo 10 min. Se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer 550, a una longitud de onda de 660 mm. Éste, primero fue calibrado a través de una curva patrón y después se utilizó para leer la concentración de fósforo de las muestras (Olsen y Dean, 1965).

2.5.5.7 Contenido de elementos traza totales en el suelo. Se colocó en un tubo de ensayo de 70 mL 0.5 g de suelo, se añadieron 1 mL de peróxido (H_2O_2) a 30% y 4 mL de mezcla binaria en una relación 1:4 ácido perclórico ($HClO_4$) y ácido nítrico (HNO_3). Las muestras se predigestaron por 12 h, al final de este lapso se pasaron en un bloque digestor a $80^\circ C$ hasta que las muestras tomaron un color transparente. El extracto se pasó a un matraz aforado de 50 mL, el cual se aforó con agua desionizada y se filtró en papel Whatman No. 42 a un frasco de plástico de 100 mL para después hacer las

lecturas de Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb y Cd en un espectrofotómetro de absorción atómica, modelo 3110, Perkin Elmer (EPA, 1996).

2.5.5.8 Contenido de elementos traza extractables (método DTPA). En un tubo de centrifuga se pesó 10 g de suelo y se agregó 20 mL de una solución extractora de DTPA (0.005 M), cloruro de calcio (CaCl_2) 0.01 M y trietanolamina (0.01 M) a pH 7.3. Se puso durante 2 h en un agitador oscilatorio a 180 oscilaciones por minuto. El sobrenadante se filtró en papel Whatman No. 42. Los extractos se leyeron en un espectrofotómetro de absorción atómica, modelo 3110, Perkin Elmer, para cuantificar los elementos Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb y Cd (Lindsay y Norvell 1978).

2.5.5.9 Contenido de elementos traza en plantas. En un matraz microkjeldhal se pesó 0.5 g de material vegetal, se añadió 1 mL de peróxido (H_2O_2) a 30%, después se agregó a cada muestra 4 mL de mezcla binaria en una relación 1:4 ácido perclórico (HClO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Las muestras se pusieron a predigitar por 12 h. Al final de este lapso, se pasaron a un bloque digestor, donde la temperatura se incrementó gradualmente a 330 °C, punto de ebullición del ácido sulfúrico, se retiraron del bloque digestor cuando las muestras alcanzaron un color transparente. El extracto se pasó a un matraz aforado de 50 mL, el cual se aforó con agua desionizada y se filtró en papel Whatman No. 42 a un frasco de plástico de 100 mL para después hacer las lecturas de Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb y Cd en un espectrofotómetro de absorción atómica, modelo 3110, Perkin Elmer (Batey *et al.*, 1974).

Para la clasificación de las características cualitativas, se utilizó el manual del departamento de suelos de la Universidad Autónoma de Chapingo (Vázquez y Bautista, 1993) para categorizar cualitativamente las características físicas y químicas de las parcelas muestreadas (Cuadro 5).

Cuadro 5. Interpretación de la clasificación de características cuantitativas, para los resultados de los análisis químicos del suelo.

Textura		Unidades: porcentaje			
Clase de textura	Arena	Limo	Arcilla		Triangulo de Texturas USDA
Franco arcilloso	20 – 45	15 – 52	27 – 40		
Franco arenoso	45 – 85	10 – 50	00 – 20		
Arcilloso	00 – 48	00 – 40	40 – 100		
Arcillo limoso	00 – 20	40 – 60	40 – 60		
Franco arcilloso arenoso	45 – 80	00 – 28	20 – 38		
Materia orgánica (%)		Suelos derivados de cenizas volcánicas			
Muy pobre	Pobre	Medio	Rico	Muy rico	Fassbender y Bornemisza (1987)
< 1.2	1.2 – 2.9	2.9 – 4.6	4.6 – 8.7	> 8.7	
pH		Categoría			
6.6 – 7.3			Neutro		Jones y Wolf modificado (1984)
7.4 – 8.3			Alcalino		
> 8.3			Fuertemente alcalino		
Conductividad eléctrica dS m ⁻¹					
Normal	Suelo Salino	Suelo salino sódico	Suelo salino sódico		Brady y Weil (2008)
CE 0-2 ds m ⁻¹ pH < 8.5 ; RAS 0-13	CE 4-15 ds m ⁻¹ pH < 8.5 ; RAS 0-13	CE 4-15 ds m ⁻¹ pH < 8.5 ; RAS 13-50	CE 4-15 ds m ⁻¹ pH > 8.5 ; RAS 13-50		
Nitrógeno total (%)					
Pobre	Medianamente Pobre	Medio	Rico	Muy rico	Moreno (1978)
< 0.032	0.032 – 0.095	0.126 – 0.158	0.158 – 0.221	> 0.222	
Fosforo extractable Olsen		Unidades: mg kg ⁻¹			
Bajo	Medio	Alto			CSTPA (1980)
< 5.5	5.5 – 11	> 11			
Elementos Intercambiables en ACONH ₄ pH 7		Unidades: cmol kg ⁻¹			
Catión	Muy baja	Baja	Media	Alta	Etchevers et al. (1971)
Calcio	< 2	2 – 5	5 – 10	> 10	
Magnesio	< 0.5	0.5 – 1.3	1.3 – 3	> 3	
Potasio	< 0.2	0.2 – 0.3	0.3 – 0.6	> 0.6	
Capacidad de intercambio catiónico		Unidades: cmol kg ⁻¹			
Muy baja	Baja	Media	Alta	Muy alta	Cottinie (1980)
< 5	5 – 15	15 – 20	20 – 40	> 40	
Hierro y manganeso extractable con DTPA		Unidades: mg kg ⁻¹			
Elemento	Deficiente	Marginal	Adecuado		Viets y Lindsay (1973)
Hierro	< 2.5	2.5 – 4.5	> 4.5		
Manganeso	< 1	---	> 1		

2.5.6 Diseño experimental. Se utilizó un diseño completamente al azar, donde las cuatro zonas con diferente periodo de riego fueron nuestros tratamientos y las tres parcelas nuestras repeticiones, teniendo 12 unidades experimentales en maíz y 12 en alfalfa.

2.5.6.1 Análisis estadístico. Los resultados se procesaron en el programa estadístico SAS V9.0. Se utilizó estadística descriptiva para la concentración de elementos en los 24 sitios de muestreo. A todas las variables se les comprobó homocedasticidad con el test de normalidad de Shapiro-Wilk. Después se aplicó análisis de la varianza (ANDEVA) y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) para contrastar la concentración y acumulación en el suelo, así como la disponibilidad en material vegetal de elementos traza con relación al tiempo.

Variables independientes: cobre (Cu), zinc (Zn), níquel (Ni), plomo (Pb) y cadmio (Cd)

Variables dependientes: zona de 27, 35, 52 y 102 años.

2.5.6.2 Análisis de Correlación de Pearson

Se utilizó análisis de Correlación de Pearson ($\alpha=0.05$) para conocer la relación entre los elementos traza totales, extractables y en material vegetal con las características fisicoquímicas del suelo y tiempo de riego. Se seleccionaron las correlaciones que tuvieron una asociación $r \geq 0.70$ y que fueran altamente significativas (Martínez *et al.* 2006). Así mismo se realizaron las rectas de tendencia de las asociaciones que fueron altamente significativas, este análisis se realizó en el paquete SAS V9.3.

2.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.6.1 Caracterización de suelos agrícolas cultivados con maíz

El Cuadro 6 presenta las características físicas y químicas de suelos cultivados con maíz. No existe una tendencia ascendente o descendente en las características físicas (CE, textura, porcentaje de arcilla y arena) y química (pH) con relación al tiempo de riego. De acuerdo a los resultados se observa que el manejo no ha influido en las propiedades medidas. La CE se encontró en un intervalo de 0.422 a 1.011 dS m⁻¹, las parcelas muestreadas se pueden considerar sin problemas de sales, de acuerdo con la categorización propuesta por Brady y Weil (2008), debido a que su CE es menor de 2 dS m⁻¹. El valor de pH varió de 7.32 a 8.37, por lo que la mayoría de las parcelas tiene pH alcalino, con excepción de dos parcelas de 27 años y una de 35 años (Jones y Wolf, 1984). Las texturas que predominan son franco arcilloso (67%) y franco arenoso (17%). El contenido de arcilla es más alto en la zona de 102 años y en la zona de 35 años predomina el porcentaje de arena, esto coincide con su posición topográfica. El riego empezó a aplicarse en las zonas bajas y conforme creció el distrito se fue ampliando a zonas más altas.

Cuadro 6. Algunas características físicas y pH del suelo rizosférico en cuatro zonas agrícolas de maíz en el Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.

Zona	CE dS m ⁻¹	Salinidad d	pH		Arena	Limo %	Arcilla	Textura	
27 años	0.691	Normal	8.10	Alcalino	24	37	39	Franco arcilloso - arena	
	0.699	Normal	7.32	Neutro	36	31	33	Franco arcilloso Homogéneos	
	1.011	Normal	7.35	Neutro	34	31	35	Franco arcilloso Homogéneos	
35 años	0.401	Normal	8.37	Fuertemente Alcalino	66	21	13	Franco arenoso + arena	
	0.475	Normal	8.17	Alcalino	60	23	17	Franco arenoso + arena	
	0.829	Normal	8.08	Alcalino	42	33	25	Franco + arena	
52 años	0.552	Normal	7.92	Alcalino	36	32	32	Franco arcilloso Homogéneos	
	0.659	Normal	7.95	Alcalino	36	32	32	Franco arcilloso Homogéneos	
	0.592	Normal	7.94	Alcalino	30	30	40	Franco arcilloso +arcilla	
102 años	0.668	Normal	7.52	Alcalino	32	28	40	Franco arcilloso +arcilla	
	0.422	Normal	7.89	Alcalino	28	34	38	Franco arcilloso +arcilla	
	0.583	Normal	8.04	Alcalino	28	30	42	Arcilloso +arcilla	

Los valores de MO, PO₄³⁻ y N se presentan en el Cuadro 7. En MO, 33% de las parcelas se encuentran en la clase media y 58% en pobre, con valores de 2.04 a 4.90. La zona de 102 años es la que tiene todas sus parcelas en la clase pobre de MO (Fassbender y Bornemisza, 1987). 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 (Moreno, 1978). Todos los suelos muestreados se encuentran en la clase alta en PO₄³⁻, de acuerdo a los parámetros establecidos por Landon (1984). El contenido de fosfatos varía de 72.74 a 199.78 mg kg⁻¹, por lo que el riego con agua residual induce una eutrofización paulatina de los suelos debido al contenido de fosfatos en el agua.

Cuadro 7. Cantidad de materia orgánica, nitrógeno y fosfatos en suelo rizosférico, en cuatro zonas agrícolas de maíz en el Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.

Zona	MO		N		PO ₄ ³⁻	
	%	Clase	%	Clase	mg kg ⁻¹	Clase
27 años	2.52	Pobre	1.19 ±0.07	Rico	96.60±0.49	Alto
	4.22	Medio	1.15 ±0.04	Rico	174.15±2.96	Alto
	4.90	Rico	1.89 ±0.07	Rico	199.78±1.15	Alto
35 años	2.04	Pobre	0.11 ±0.00	Mediano	118.23±2.76	Alto
	3.88	Medio	1.01 ±0.09	Rico	142.80±1.13	Alto
	2.72	Pobre	0.45 ±0.00	Rico	136.47±1.51	Alto
52 años	2.97	Pobre	1.37 ±0.04	Rico	130.64±4.13	Alto
	3.25	Medio	1.57 ±0.02	Rico	179.31±2.52	Alto
	3.73	Medio	0.19 ±0.03	Medianamente Rico	119.35±2.14	Alto
102 años	2.56	Pobre	1.55 ±0.03	Rico	120.37±2.10	Alto
	2.49	Pobre	1.44 ±0.03	Rico	114.49±2.71	Alto
	2.28	Pobre	1.12 ±0.04	Rico	72.74±2.85	Alto

± 0.00 se muestran promedios y desviación estándar, n=3

En el Cuadro 8 se muestran los contenidos de Na, K, Ca y Mg. No encontramos tendencia en estas características con relación al tiempo de riego. Los parámetros establecidos por Etchevers *et al.* (1971) para la clase alta de Ca es mayor a 10 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$, Mg mayor a 3 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ y para K 0.6 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$. De acuerdo a esta clasificación los cationes intercambiables K, Ca y Mg están en altas concentraciones. La zona de 35 años presentó los valores más bajos para Na, K y Mg, pero más alto para Ca, inversa a la zona de 52 años que tiene los más altos contenidos de K y Mg y el más bajo para Ca. Existe la posibilidad de que la parcela que se dijo tiene 35 años de riego, no corresponda a ese periodo de riego, lo cual explicaría la continuidad de los datos presentados.

Cuadro 8. Concentración de sodio, potasio, calcio y magnesio intercambiables en suelo rizosférico, en cuatro zonas agrícolas de maíz en el Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.

Zona	Na		K		Ca		Mg	
	$\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$	Clase	$\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$	Clase	$\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$	Clase	$\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$	Clase
27 años	2.91 ±0.00	Optimo	2.65±0.00	Alto	26.00±0.00	Alto	7.00±0.00	Alto
	2.31 ±0.02	Optimo	2.71±0.06	Alto	26.00±0.00	Alto	3.00±0.00	Alto
	0.76±0.02	Optimo	2.47±0.06	Alto	23.00±0.00	Alto	10.00±0.00	Alto
35 años	1.65±0.02	Optimo	1.47±0.00	Alto	32.00±0.00	Alto	3.50±0.50	Alto
	2.04±0.02	Optimo	2.86±0.03	Alto	32.17±0.76	Alto	4.67±0.29	Alto
	2.78±0.02	Optimo	2.59±0.06	Alto	36.50±0.50	Alto	6.50±0.50	Alto
52 años	2.50±0.02	Optimo	2.82±0.06	Alto	30.50±0.50	Alto	5.33±0.58	Alto
	2.54±0.02	Optimo	4.86±0.03	Alto	31.00±0.00	Alto	4.17±0.76	Alto
	2.80±0.00	Optimo	3.00±0.00	Alto	21.67±0.58	Alto	7.50±0.50	Alto
102 años	2.58±0.02	Optimo	2.71±0.06	Alto	20.00±0.00	Alto	4.00±0.00	Alto
	2.52±0.00	Optimo	3.12±0.00	Alto	20.00±0.00	Alto	9.00±0.00	Alto
	2.66±0.02	Optimo	3.35±0.00	Alto	26.00±0.00	Alto	8.00±0.00	Alto

± 0.00 se muestran promedios y desviación estándar, n=3

Tanto en Fe como en Mn no se distinguió cambios en sus concentraciones en los diferentes tiempos de riego. El Fe se encuentra entre los intervalos 0.85 a 5.47 mg kg^{-1} por lo que son deficientes, con excepción de 2 parcelas de la zona de 27 años que están en la clase de adecuado. El Mn oscila entre 0.32 a 0.80 mg kg^{-1} , éstos niveles son deficientes según Fassbender (1982). 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. De acuerdo con la clasificación de Cottenie (1980), la CIC es alta para la zona de 27 años, pero baja para la de 35 años, las demás zonas tienen CIC alta en dos de sus parcelas (Cuadro 9). Entre más alta sea la CIC, habrá mayor capacidad de los suelos para mantener reserva de cationes.

Cuadro 9. Concentración de hierro, manganeso y capacidad de intercambio catiónico de suelo rizosférico, en cuatro zonas agrícolas de maíz en el Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.

Zona	Fe		Mn		CIC	
	mg kg ⁻¹	Clase	mg kg ⁻¹	Clase	cmol _c	Clase
27 años	0.85±0.03	Deficiente	0.35±0.01	Deficiente	22.88±0.00	Alta
	5.24±0.18	Adecuado	0.54±0.03	Deficiente	20.64±0.00	Alta
	5.47±0.09	Adecuado	0.55±0.04	Deficiente	22.88±0.00	Alta
35 años	0.92±0.06	Deficiente	0.24±0.02	Deficiente	9.44±0.28	Baja
	2.31±0.06	Deficiente	0.42±0.03	Deficiente	14.56±0.00	Baja
	0.86±0.01	Deficiente	0.32±0.01	Deficiente	20.64±0.00	Alta
52 años	2.58±0.01	Deficiente	0.48±0.01	Deficiente	21.81±0.39	Alta
	1.54±0.02	Deficiente	0.33±0.02	Deficiente	19.36±0.12	Media
	1.72±0.07	Deficiente	0.38±0.02	Deficiente	22.24±0.00	Alta
102 años	2.04±0.08	Deficiente	0.80±0.06	Deficiente	19.04±0.00	Media
	1.79±0.05	Deficiente	0.73±0.03	Deficiente	20.64±0.00	Alta
	0.93±0.01	Deficiente	0.47±0.04	Deficiente	20.32±0.00	Alta

± 0.00 se muestran promedios y desviación estándar, n= 3

2.6.2 Concentración de elementos traza totales en suelo cultivado con maíz

La concentración de elementos traza totales (Cu, Ni, Zn y Pb) en suelo no muestra una tendencia a aumentar con relación al tiempo de riego, con excepción del Cd. En el análisis de la varianza (ANDEVA) se distingue que hay diferencias altamente significativas entre la acumulación de los elementos traza totales y el tiempo de riego, eso es, que al menos una zona es diferente. El Cu, Zn, Ni y Pb tienen bajo nivel de asociación, cadmio es el único elemento que tiene alto nivel de asociación con relación al tiempo de riego, todos los elementos traza tienen bajos coeficientes de variación en los datos (Cuadro 10).

Cuadro 10. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de elementos traza totales en suelo rizosférico de maíz.

Totales	σ^2	R ²	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
Cu	144.125	0.58	29.79	15.33	14.25	0.0001	**
Zn	1265.49	0.57	29.25	45.44	14.31	0.0001	**
Ni	18.19	0.56	12.67	5.45	14.13	0.0001	**
Pb	159.071	0.35	18.83	16.11	5.87	0.0026	**
Cd	0.332	0.88	10.48	0.74	75.44	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R²= Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

De acuerdo con la prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$), en la Figura 5a, b y c se observa que el Cu, Zn y Ni mostraron la misma tendencia. Éstos aumentan en las parcelas de 25 años, disminuyen a los 35, vuelven a aumentar a los 52 y disminuyen a los 102 años. Los intervalos de cada elemento son: Cu 1.5 - 72.0 mg kg⁻¹, Zn 74 - 216.3 mg kg⁻¹, Ni 24.3 - 45.7 mg kg⁻¹. Pb se comporta diferente, las zonas de 27, 52 y 102 años son similares y la zona de 35 años es donde hay menor concentración, los intervalos para este elemento son de 44.4 a 98.1 mg kg⁻¹ (Figura 5d)

En la zona de 35 años los elementos Cu, Zn, Ni y Pb se encuentran en bajas concentraciones. Aparentemente al tipo de textura arenosa y franco, hay menor cantidad de arcilla, por lo que hay menor capacidad de absorción de éstos elementos en el suelo (Figura 5). Esto concuerda con la observación de Ross (1994) quien menciona que los suelos arenosos contienen menos concentraciones de elementos traza que los suelos arcillosos.

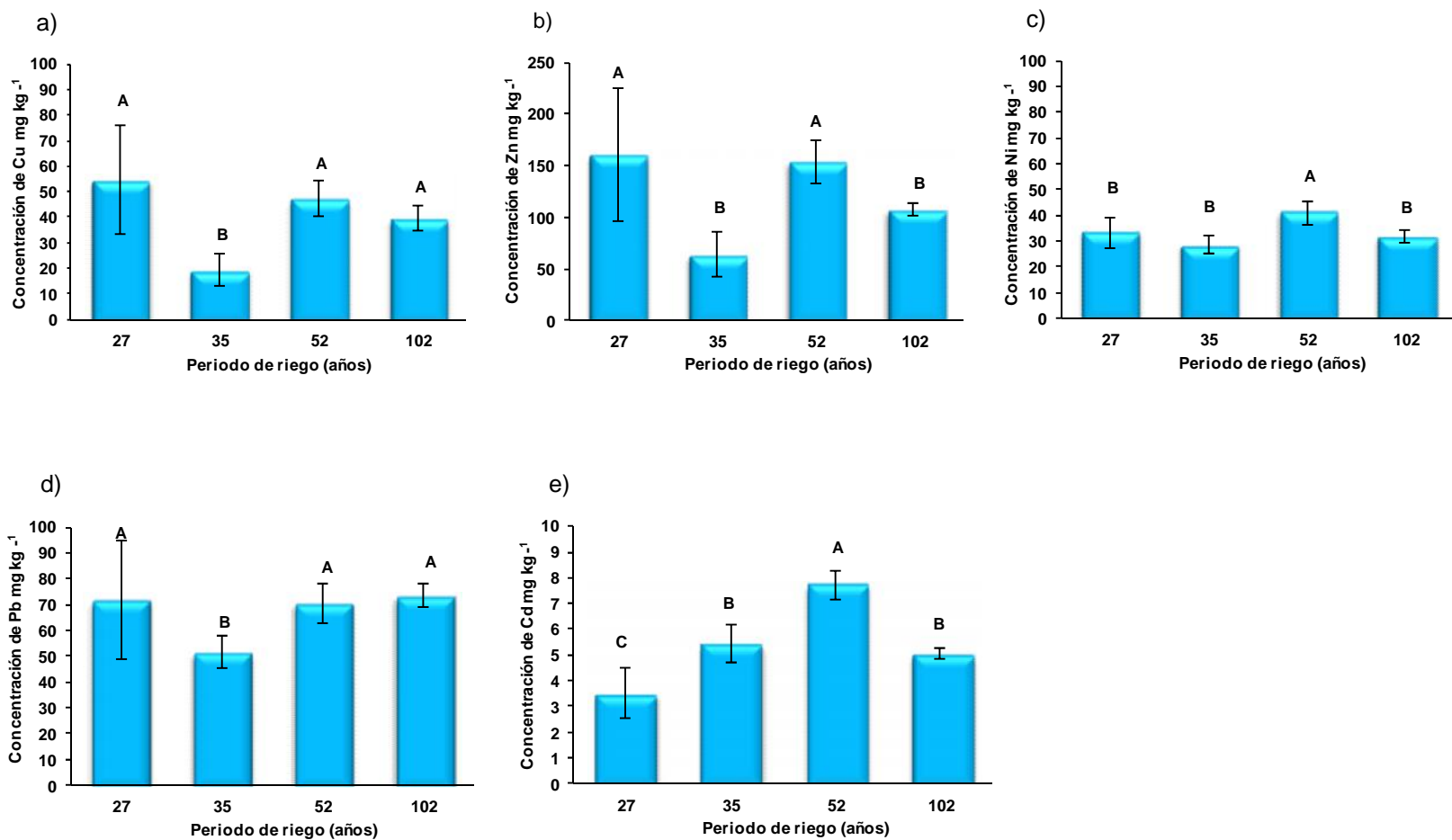
La zona de 27 y 52 años es donde hay mayor acumulación de (Cu, Zn, Ni y Pb) éstos suelos tiene textura franco arcilloso, hay mayor porcentaje de arcillas. En términos generales los suelo se dividen en suelos de textura fina y suelos de textura gruesa, en los primeros predominan las arcillas y tienen una mayor superficie activa que los suelos arenosos, poseen mayor capacidad de adsorción de nutrimentos debido a que tienen alta capacidad de intercambio catiónico, aunque depende de la mineralogía de las arcillas, usualmente son más fértiles; los suelos arenosos son más porosos y permiten una rápida infiltración del agua. Los suelos con textura fina tienen una mayor capacidad de adsorción de elementos traza que los suelos con textura arenosa (Porta *et al.*, 1990; Stahl y James, 1991).

Otras de las características químicas que tienen estas dos zonas es que sus parcelas tienen mayor contenido de materia orgánica, nitrógeno, alto contenido de fósforo y una CIC alta. La capacidad de intercambio catiónico, está en función del contenido de arcilla y materia orgánica, cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico, mayor será la capacidad del suelo de fijar elementos traza, el poder de adsorción de los

distintos elementos depende de su valencia y del radio iónico hidratado; a mayor tamaño y menor valencia, se retienen con menor fuerza (Ahumada *et al.*, 1999). Cuando la CIC es alta, el suelo puede retener una mayor concentración de cationes y hacerlos intercambiables, esto depende principalmente, de la cantidad y tipo de arcillas, así como del contenido de materia orgánica (Aguilar, 1988).

La concentración de Cd es menor en la zona de 27 años y aumenta significativamente a través del tiempo para las zonas 27, 35 y 52 años. Conforme aumenta el tiempo hay mayor concentración de este elemento en el suelo. Las concentraciones oscilan de 2.3 a 8.2 mg kg⁻¹ (Figura 5 e). Conforme a los resultados obtenidos las concentraciones encontradas, tuvieron la siguiente secuencia Zn>Pb>Cu>Ni>Cd. De acuerdo a los parámetros propuestos por Alloway (1995) y Adriano (2001) para los elementos Cu, Ni, y Pb las cuatro zonas se encuentran dentro de los límites normales. El Zn y Cd se encuentra arriba de éstos parámetros.

En los suelos muestreados existen concentraciones de Cd más altas que las permisibles, la población de estas zonas están en un ambiente contaminado por este elemento. WHO (1992) considera que el riñón es el órgano más dañado en las poblaciones expuestas a los efectos del Cd, así mismo las enfermedades crónicas obstructivas de las vías respiratorias están asociadas a la exposición prolongada e intensa por inhalación, hay pruebas que la exposición al Cd puede contribuir al desarrollo de cáncer del pulmón y riñones. Lucho *et al*, 2005 reportaron que en lugares donde se ha regado con aguas residuales, se han acumulado Cd, Ni y Pb en suelos, plantas de maíz, trigo y alfalfa. Duffus, 2002 mencionó que el Cd, Pb, As y Hg son los cuatro elementos tóxicos más importantes en alimentos.



NP= niveles permisibles (mg kg ⁻¹)	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd
* 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

Figura 5. Concentraciones totales de (a) cobre, (b) zinc, (c) níquel, (d) plomo y (e) cadmio en suelo rizosférico de maíz de cuatro zonas del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo. Letras distintas muestran diferencias significativas entre zonas según la prueba de Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

Con la finalidad de conocer la relación de la concentración de elementos traza totales en suelo con las características físicoquímicas y tiempo de riego, se realizaron correlaciones entre sí, donde se seleccionaron aquellas características o elementos que su coeficiente de correlación Pearson fuera mayor a 0.70, con una significancia de $\alpha=0.05$, así mismo que éstos datos se ajustaron a una recta lineal. Donde se encontró que la concentración de Cu y Zn tiene alta correlación negativa con pH, pero positiva con el contenido de materia orgánica y Pb; y que existe alta correlación entre ellos (Cuadro 11).

Cuadro 11. Correlación de elementos traza totales en suelo rizosférico de maíz con características físicoquímicas y tiempo de riego.

Relación		Pr > F	Línea de tendencia	Significancia
Cu – pH	-0.85242	<.0001	$y = -47.19x + 412.51$	**
Cu – Mo	0.72444	<.0001	$y = 14.921x - 6.3761$	**
Cu – Zn	0.97356	<.0001	$y = 2.8882x + 5.1958$	**
Cu – Pb	0.83099	<.0001	$y = 0.7113x + 38.308$	**
Zn – pH	-0.79628	<.0001	$y = -130.78x + 1153.1$	**
Zn – Mo	0.78036	<.0001	$y = 47.697x - 27.617$	**
Zn – Pb	0.82413	<.0001	$y = 0.2378x + 38.06$	**

= Coeficiente de correlación Pearson > 0.70

2.6.3 Concentración de elementos traza extractables (DTPA)

En el ANDEVA (Cuadro 12) se muestra que las concentraciones extractables de Cu, Ni, Zn, Pb y Cd con relación al tiempo de riego, tienen diferencias altamente significativas, eso significa que al menos una zona es distinta. Todos los elementos traza analizados tienen alto nivel de asociación con el tiempo de riego y existe variabilidad media en los datos.

Cuadro 12. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de elementos traza extractables en suelo rizosférico de maíz.

Extractables	σ^2	R^2	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
Cu	4.14	0.58	49.12	2.60	15.15	0.0001	**
Zn	37.20	0.52	51.00	7.79	11.71	0.0001	**
Ni	0.18	0.45	37.95	0.55	8.74	0.0002	**
Pb	74.44	0.39	52.76	1.95	7.05	0.0009	**
Cd	0.021	0.48	42.74	0.19	10.16	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R^2 = Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

El comportamiento de los elementos traza extractables en el suelo se ilustra en la Figura 6. Se observa que no hay tendencia a aumentar o disminuir con relación al tiempo. El Cu, Ni, Zn y Cd muestran la misma tendencia. Éstos aumentan a los 27 años, disminuyen a los 35 años, vuelven a aumentar a los 52 años y disminuyen a los 102 años (Figura 6 a,b,c y e). El Pb tiene comportamiento variable ya que aumenta a los 27, disminuye a los 35 y vuelve a aumentar a los 52 y permanece constante a los 102 años (Figura 6 d). Los intervalos para cada elemento fueron: Cu 0.22 - 9.33 mg kg⁻¹, Zn 1.37 - 27 mg kg⁻¹, Ni 0.43 - 2.24 mg kg⁻¹, Pb 0.45 - 6.89 mg kg⁻¹ y Cd 0.06 - 0.74.

La prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$), muestra que Zn y Cd se comportan de una manera similar, las zonas de 27, 52 y 102 años están en el grupo de medias con mayor concentración por lo que son iguales estadísticamente (Figura 6 b y e). En Cu hay dos grupos de medias la zona de 27 y 52 son el grupo de mayor concentración y el segundo grupo de medias más bajas son la zona de 35 y 102 años (Figura 6 a). Para el Ni todas las zonas son diferentes estadísticamente (Figura 6 c). Para Pb la zona de mayor concentración es la de 27 años y la de menor la de 35 años (Figura 6 d).

De acuerdo a los resultados obtenidos, la disponibilidad de elementos traza extractables en el suelo, tiene el siguiente orden Zn>Cu>Pb>Ni>Cd. Analizando todos los elementos las zonas que tienen mayor cantidad de elementos disponibles son las de 27 y 52 años. La zona de 35 años es la región donde hay menor disponibilidad de elementos traza. En la zona de 35 años el Cu, Ni, Zn, Pb y Cd se encuentran en bajas concentraciones debido al pH alto, CIC baja y textura arenosa y franco. Sauve *et al.* (2000) mencionan que poca cantidad de arcilla y baja superficie específica limita la retención de éstos elementos, por lo que hay menor capacidad de adsorción en el suelo.

Porta *et al.* (2003) reportan que muchas reacciones físicas y químicas en el desarrollo de las plantas, están gobernadas por la textura, debido a que ésta determina la extensión de la superficie en que pueden ocurrir las reacciones. Esto concuerda con Bohn *et al.* (1993) quienes reportan que conforme aumenta el pH del suelo disminuye la concentración de elementos traza en la solución del mismo, así como su disponibilidad para los vegetales.

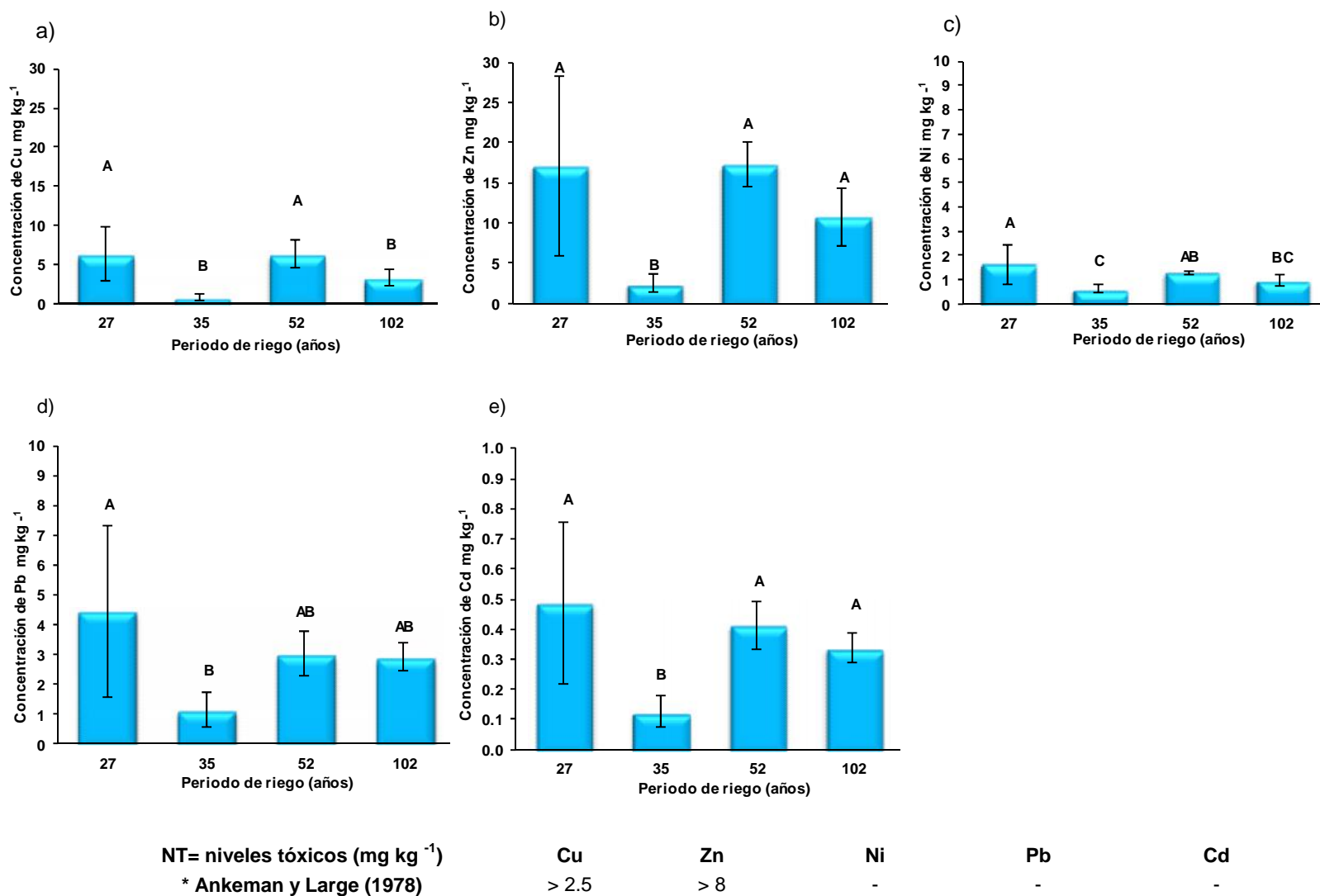


Figura 6. Concentraciones extractables de (a) cobre, (b) zinc, (c) níquel, (d) plomo y (e) cadmio en suelo rizosférico de maíz de cuatro zonas del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo. Letras distintas muestran diferencias significativas entre zonas según la prueba de Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar

El Cu y Zn se encuentran en concentraciones muy altas de acuerdo a los parámetros propuestos por Ankerman y Large (1978), para clasificar la concentración de micronutrientes extractables en suelo con DTPA, con excepción de la región de 35 años. En el análisis de Correlación de Pearson (Cuadro 13) se pudo identificar que los elementos extractables Cu, Zn, Ni, Pb y Cd, tienen alto grado de asociación entre ellos y con la materia orgánica, pero tienen una correlación negativa con el pH. El tiempo de riego no tuvo relación con la concentración extractable.

Cuadro 13. Correlación de elementos extractables en suelo rizosférico de maíz y características físicoquímicas

Relación	...	Pr > F	Línea de tendencia	Significancia
Cu – pH	-0.74104	<.0001	y = -7.0811x + 59.996	**
Cu – Zn	0.97244	<.0001	y = 2.7127x + 0.7174	**
Cu – Ni	0.91169	<.0001	y = 0.1662x + 0.4389	**
Cu – Pb	0.88439	<.0001	y = 0.5488x + 0.6161	**
Cu – Cd	0.94753	<.0001	y = 0.0608x + 0.0884	**
Zn – pH	-0.80140	<.0001	y = -21.362x + 180.45	**
Zn – Mo	0.70273	<.0001	y = 6.9701x - 9.8446	**
Zn – Ni	0.94340	<.0001	y = 0.0616x + 0.3904	**
Zn – Pb	0.92614	<.0001	y = 0.206x + 0.4265	**
Zn – Cd	0.97554	<.0001	y = 0.0225x + 0.072	**
Ni – pH	-0.87721	<.0001	y = -1.5277x + 13.177	**
Ni – Mo	0.82654	<.0001	y = 0.5355x - 0.5476	**
Ni – Pb	0.94030	<.0001	y = 3.2018x - 0.7194	**
Ni – Cd	0.94213	<.0001	y = 0.332x - 0.0337	**
Pb – pH	-0.88907	<.0001	y = -5.2722x + 44.475	**
Pb – Mo	0.73859	<.0001	y = 1.6299x - 2.2081	**
Pb – Cd	0.97554	<.0001	y = 0.1009x + 0.0488	**
Cd – pH	-0.85310	<.0001	y = -0.5235x + 4.4697	**
Cd – Mo	0.71708	<.0001	y = 0.1637x - 0.1717	**

= Coeficiente de correlación Pearson > 0.70

2.6.4 Concentración de elementos traza en material vegetal

El análisis de tejido vegetal se realizó con la finalidad de determinar la cantidad de elementos traza que extrae la planta. En el ANDEVA se distingue que la relación que hay entre la acumulación de los elementos traza en material vegetal de maíz con relación al tiempo es altamente significativa, esto es, que al menos una zona es diferente (Cuadro 14). Los elementos Cu, Ni y Pb tienen un alto nivel de asociación con el tiempo de riego. En todos los elementos tenemos bajos coeficientes de variación en los datos.

Cuadro 14. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de elementos traza en material vegetal de maíz.

Material vegetal	σ^2	R^2	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
Cu	0.600	0.88	8.82	0.99	84.30	0.0001	**
Zn	589.81	0.52	18.34	31.02	11.79	0.0001	**
Ni	920.16	0.72	9.38	6.85	28.58	0.0001	**
Pb	7.258	0.91	10.63	3.44	109.06	0.0001	**
Cd	0.00003	0.45	13.33	0.0076	9.04	0.0002	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R^2 = Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

Existe tendencia a aumentar la concentración de Cu, Ni y Pb en plantas de maíz con relación al tiempo (Figura 7). Las concentraciones de Cu son de 4.63 a 11.85 mg kg⁻¹, Zn 68.65 a 203.42 mg kg⁻¹, Pb 7.8 a 36.98 mg kg⁻¹, Ni 37.13 a 72.94 mg kg⁻¹ y Cd 0.03 a 0.06 mg kg⁻¹. La secuencia de acumulación en material vegetal es la siguiente: Zn>Ni>Pb>Cu>Cd.

En la Figura 7 se distingue que los elementos (Cu, Zn, Ni, Pb y Cd) se comportan diferentes. La prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) Figura 7 a, muestra que existen tres grupos de medias en Cu, la zona de 35 años es donde hay menor acumulación. Las plantas que extrajeron más Cu son las que crecieron en las zonas de 52 y 102 años, ya que estas son iguales estadísticamente. En Zn la región de 35 años es la zona que es diferente ya que hay menor acumulación de este elemento en las plantas (Figura 7 b). En el cultivo de maíz se distinguen altas concentraciones de Zn con un intervalo de 68.65 a 203.42 mg kg⁻¹ y para el cultivo de alfalfa es de 8.65 a 33.78 mg kg⁻¹, lo anterior hace notar que hay mayor acumulación de Zn en maíz. Las plantas que crecieron en la zona de 102 son las que tuvieron mayor acumulación de Ni, seguida por las zonas de 35 y 52, las cuales son iguales estadísticamente.

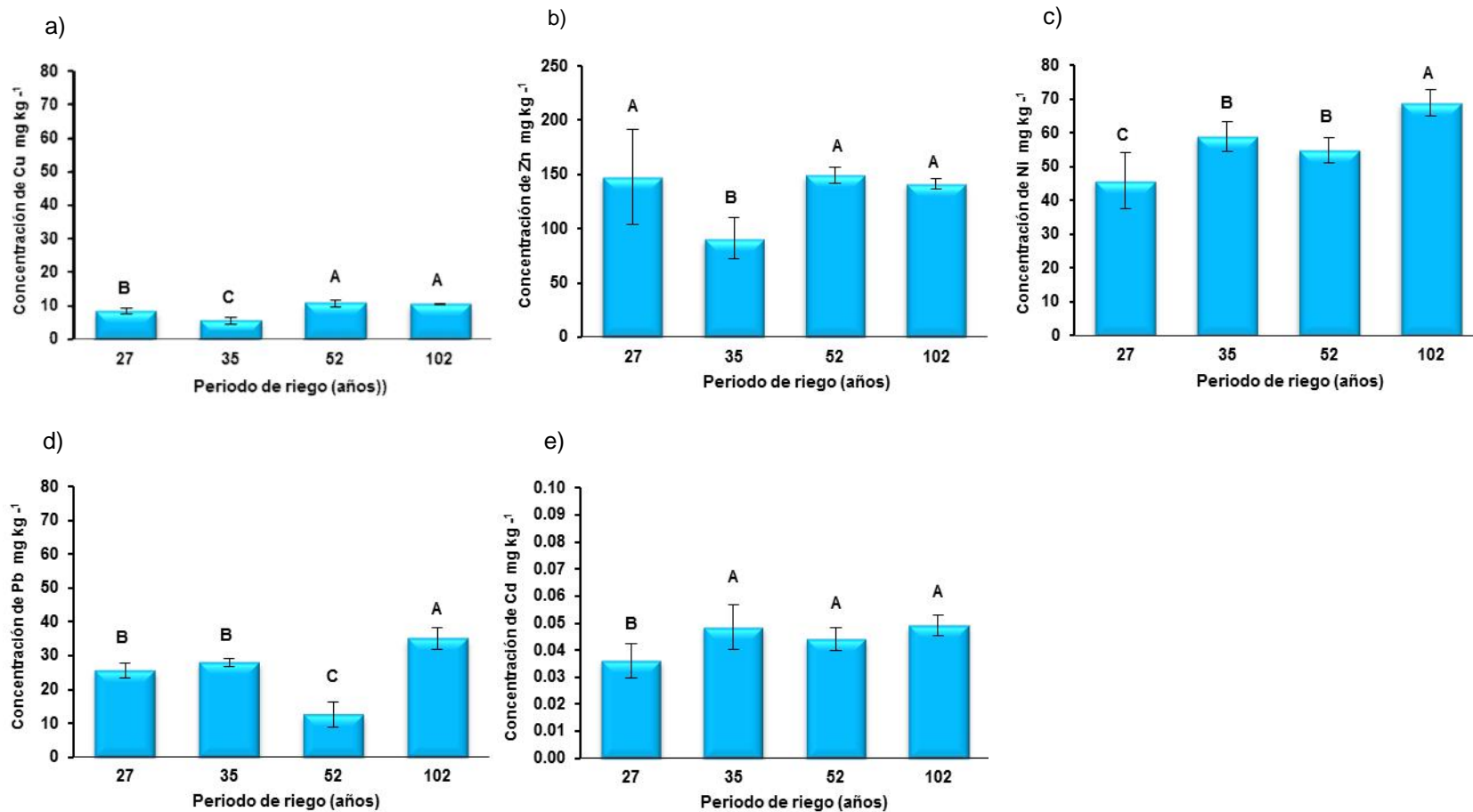
La zona de mayor acumulación de elementos traza en material vegetal fue la de 102 años (Figura 7). Prieto-García *et al.* (2007) mencionan que el Ni puede encontrarse de maneras muy diversas en el suelo, como mineral cristalino inorgánico, en complejos quelatados o como ion libre. El comportamiento de los compuestos de Ni en el suelo depende no solo de las propiedades de cada compuesto, sino también del tipo de

suelo. Con la disminución del pH en el suelo, aumenta el contenido de Ni disponible para las plantas. Así mismo Corinne *et al.* (2006) reportaron que el Ni puede llegar a ser menos adsorbido en el suelo, ya que este puede ser fácilmente absorbido por las plantas y ser ligeramente toxico para las mismas, siendo un elemento móvil en los tejidos de las plantas, se acumula en las hojas y semillas.

Las plantas de la zona de 102 años son las que tiene mayor cantidad de Pb, seguidas por las de 27 y 35 años, las de 52 años tuvieron menos acumulación de este elemento (Figura 7, d). Las plantas que crecieron en la zona de 27 años son las que menor acumulación de Cd tienen, por lo que esta zona es diferente estadísticamente (Figura 7 d). Analizando todos los elementos la zona donde hay mayor acumulación de elementos traza en el material vegetal es la de 102 años.

Conforme a los parámetros propuestos por Kabata Pendias y Pendias (1992), se identificaron altas concentraciones de Zn en las parcelas de 27, 52 y 102 años. Respecto al Ni y Pb todas las zonas se encuentran por encima de los niveles normales establecidos por Kabata Pendias y Pendias (1992) y Adriano (2001).

Zinc es un elemento esencial, sin embargo, en los resultados obtenidos, encontramos un exceso de este elemento en plantas de maíz. Rubio y Ure (1993) mencionan que los micronutrientes se requieren en pequeñas cantidades por las plantas para que completen su ciclo vital pero al superar cierto umbral, se vuelven tóxicos. Algunos autores (Cajuste *et al.*, 1991; Carrillo y Cajuste, 1995; Siebe y Cifuentes, 1995) han informado que en esta zona de estudio, donde se han usado aguas residuales no tratadas durante varias décadas, las concentraciones de elementos traza se han incrementado como consecuencia del uso de las aguas residuales. Sin embargo, con base en la literatura tales concentraciones no alcanzan valores fitotóxicos. El Pb igual que otros elementos, tiene un efecto neurotóxico, dañando el sistema nervioso central y periférico, en situaciones de exposición a bajas dosis tiene algún efecto sobre la inteligencia, funciones de comportamiento y cognoscitivas en niños (Williamson y Teo, 1986).



Concentraciones normales (mg kg⁻¹)

* Kabata Pendias y Pendias (1992)

** Adriano (2001)

	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd
* Kabata Pendias y Pendias (1992)	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

Figura 7. Concentraciones de (a) cobre, (b) zinc, (c) níquel, (d) plomo y (e) cadmio en material vegetal de maíz de cuatro zonas del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo. Letras distintas muestran diferencias significativas entre zonas según la prueba de Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

La concentración de elementos traza en material vegetal se considera un índice de disponibilidad, es por ello que se realizaron correlaciones entre el contenido de elementos traza en material vegetal con relación al tiempo de riego y características físicoquímicas. En el análisis de correlación de Pearson (Cuadro 15), se encontró correlación lineal positiva entre el Cu con el porcentaje de arcilla y Zn, al igual que Ni con el tiempo de riego y Cd, pero el Zn tiene correlación negativa con la materia orgánica.

Cuadro 15. Correlación de elementos traza en material vegetal de maíz con características físicoquímicas y tiempo de riego

Elementos	Pr > F	Línea de tendencia	Significancia
Cu – Arcilla	0.77493 <.0001	$y = 0.1891x + 2.6981$	**
Cu – Zn	0.74480 <.0001	$y = 11.349x + 32.698$	**
Ni – Tiempo	0.74512 <.0001	$y = 2.2395x - 73.959$	**
Ni – Mo	-0.73316 <.0001	$y = -8.4745x + 83.646$	**
Ni – Cd	0.74959 <.0001	$y = 0.0006x + 0.0111$	**

= Coeficiente de correlación Pearson > 0.70

También se realizaron correlaciones entre elementos totales, extractables y material vegetal para ver la relación y el efecto que tienen entre estos (Cuadro 16). Con base en los resultados de las correlaciones de Pearson, se encontró que Cu, Zn y Pb total tienen alta correlación con los todos elementos (Cu, Zn, Ni, Pb y Cd) extractables y el Ni total solamente se correlacionó con Cu y Zn extractable, pero no existe relación de estos con el contenido en material vegetal.

Cuadro 16. Correlación de elementos traza totales, extractables en suelo rizosférico y material vegetal en cultivo de maíz.

Relación	Pr > F	Línea de tendencia	Significancia
CuT – CuE	0.95841 <.0001	$y = 0.1654x - 2.5226$	**
CuT – ZnE	0.97273 <.0001	$y = 0.4684x - 6.9158$	**
CuT – NiE	0.94716 <.0001	$y = 0.0298x - 0.0733$	**
CuT – PbE	0.95676 <.0001	$y = 0.1025x - 1.2396$	**
CuT – CdE	0.98490 <.0001	$y = 0.0109x - 0.0994$	**
ZnT – CuE	0.95336 <.0001	$y = 0.0555x - 2.6003$	**
ZnT – ZnE	0.95336 <.0001	$y = 0.1564x - 7.0541$	**
ZnT – NiE	0.92936 <.0001	$y = 0.0099x - 0.0708$	**
ZnT – PbE	0.92351 <.0001	$y = 0.0333x - 1.1639$	**
ZnT – CdE	0.96653 <.0001	$y = 0.0036x - 0.0985$	**
NiT – CuE	0.76850 <.0001	$y = 0.3743x - 8.4519$	**
NiT – ZnE	0.72183 <.0001	$y = 0.9806x - 21.045$	**
PbT – CuE	0.73213 <.0001	$y = 0.1476x - 5.7435$	**
PbT – ZnE	0.81095 <.0001	$y = 0.4562x - 18.592$	**
PbT – NiE	0.75502 <.0001	$y = 0.0277x - 0.7309$	**
PbT – PbE	0.85042 <.0001	$y = 0.1064x - 4.237$	**
PbT – CdE	0.86636 <.0001	$y = 0.0112x - 0.4108$	**

= Coeficiente de correlación Pearson > 0.70

2.6.5 Caracterización de suelos agrícolas de alfalfa

En el Cuadro 17 se presentan las características físicas y químicas de los suelos cultivados con alfalfa de las zonas de estudio. No existe tendencia en las características físicas (CE, textura, porcentaje de arcilla y arena) y químicas (pH) con relación al tiempo de riego. Aparentemente el manejo no ha influido sobre las propiedades medidas. La CE se encontró en un intervalo de 0.426 a 1.358 dS m⁻¹, las parcelas muestreadas se pueden considerar sin problemas de sales, de acuerdo con la categorización propuesta por Brady y Weil (2008) debido a que su CE es menor de 2 dS m⁻¹. El pH varió de 7.70 a 8.47; el 75% de las parcelas tiene pH alcalino y 25% fuertemente alcalino (Jones y Wolf, 1984). Hay mucha variación de texturas, pero predomina en 50% franco arcilloso y 25% arcilloso. El contenido de arcilla es más alto en las zonas de 27 y 102 años y en la zona de 35 años predomina mayor porcentaje de arena.

Cuadro 17. Características físicas y químicas del suelo rizosférico, en cuatro zonas agrícolas de alfalfa en el Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.

Zona	CE dS m ⁻¹	Salinidad	pH		Arena	Limo %	Arcilla	Textura	
27 años	0.438	Normal	7.98	Alcalino	20	40	40	Arcillo Limoso	- arena
	0.624	Normal	8.22	Alcalino	20	39	41	Arcilloso	- arena
	0.488	Normal	7.89	Alcalino	24	38	38	Franco arcilloso	- arena
35 años	0.533	Normal	8.25	Alcalino	62	29	9	Franco arenoso	+ arena
	0.457	Normal	8.24	Alcalino	46	27	27	Franco arcillo arenoso	+ arena
	0.478	Normal	8.37	F. Alcalino	52	25	23	Franco arcillo arenoso	+ arena
52 años	0.426	Normal	8.44	F. Alcalino	32	36	32	Franco arcilloso	Homogéneo
	0.466	Normal	8.17	Alcalino	34	36	30	Franco arcilloso	Homogéneo
	1.358	Normal	8.47	F. Alcalino	26	30	44	Arcilloso	+ arcilla
102 años	0.491	Normal	7.83	Alcalino	26	30	44	Arcilloso	+ arcilla
	0.459	Normal	8.24	Alcalino	40	22	38	Franco arcilloso	+ arena
	0.491	Normal	7.7	Alcalino	36	26	38	Franco arcilloso	+ arcilla

F= fuertemente

Los valores de MO, PO₄³⁻ y N se presentan en el Cuadro 18. Considerando éstos valores el 50% de las parcelas se encuentran en la clase pobre y 42% está en la clase media para MO, con valores de 0.75 a 3.81. La zona de 102 años es la que tiene todas sus parcelas en la clase media y las de 52 años son pobres en MO (Fassbender y Bornemisza, 1987). Todas las parcelas son ricas en N total, los intervalos oscilan entre 0.54 a 1.68 (Moreno, 1978).

Cuadro 18. Concentración de materia orgánica, nitrógeno y fosfatos en suelo rizosférico en cuatro zonas agrícolas de alfalfa en el Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.

Zona	MO		N		PO ₄ ³⁻	
	%	Clase	%	Clase	mg kg ⁻¹	Clase
27 años	1.97	Pobre	0.81±04	Rico	87.22±1.06	Alto
	2.58	Pobre	1.37±03	Rico	72.04±1.41	Alto
	3.81	Medio	1.68±08	Rico	142.16±1.66	Alto
35 años	2.52	Pobre	1.30±04	Rico	84.37±0.88	Alto
	3.67	Medio	1.26±00	Rico	288.55±2.33	Alto
	0.75	Muy pobre	0.54±03	Rico	136.88±1.62	Alto
52 años	1.66	Pobre	1.05±00	Rico	101.63±2.83	Alto
	2.28	Pobre	1.33±09	Rico	115.61±1.02	Alto
	2.35	Pobre	0.95±04	Rico	179.49±1.65	Alto
102 años	3.04	Medio	0.85±02	Rico	126.65±2.71	Alto
	3.73	Medio	0.69±04	Rico	89.21±1.06	Alto
	3.38	Medio	0.81±04	Rico	114.68±3.14	Alto

± 0.00 se muestran promedios y desviación estándar, n=3

De acuerdo a los parámetros establecidos por Landon, (1984) para fosfatos todas las parcelas se encuentran en la clase, con un intervalo de 72.04 a 288.55 mg kg⁻¹. En el Cuadro 19 se muestran los contenidos de Na, K, Ca y Mg intercambiable. No hay tendencia en estas características con relación al tiempo de riego. De acuerdo a la clasificación propuesta por Etchevers *et al.* (1971), los cationes intercambiables K, Ca y Mg se encuentran en altas concentraciones. En la zona de 35 años se encontraron los valores más bajos para Na, K y Mg y los valores más altos de K y Ca en la de 52 años.

Cuadro 19. Concentración de sodio, potasio, calcio y magnesio intercambiables en suelo rizosférico, en cuatro zonas agrícolas de alfalfa en el Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.

Zona	Na		K		Ca		Mg	
	cmol _c kg ⁻¹	Clase	cmol _c kg ⁻¹	Clase	cmol _c kg ⁻¹	Clase	cmol _c kg ⁻¹	Clase
27 años	3.36±0.02	Óptimo	2.29±0.00	Alto	27.00±0.00	Alto	5.00±0.00	Alto
	3.18±0.00	Óptimo	2.06±0.00	Alto	23.00±0.00	Alto	11.00±0.00	Alto
	3.12±0.02	Óptimo	2.47±0.06	Alto	21.00±0.00	Alto	13.00±0.00	Alto
35 años	1.88±0.02	Óptimo	1.88±0.06	Alto	32.00±0.00	Alto	5.00±0.00	Alto
	1.98±0.04	Óptimo	2.12±0.06	Alto	31.67±0.58	Alto	10.50±0.50	Alto
	2.00±0.02	Óptimo	2.39±0.03	Alto	38.50±0.50	Alto	4.50±0.50	Alto
52 años	2.91±0.00	Óptimo	3.23±0.00	Alto	33.50±0.50	Alto	9.00±0.00	Alto
	2.74±0.02	Óptimo	2.71±0.06	Alto	35.50±0.50	Alto	4.00±0.00	Alto
	3.75±0.02	Óptimo	4.44±0.03	Alto	41.67±0.67	Alto	10.50±0.50	Alto
102 años	2.83±0.04	Óptimo	1.41±0.00	Alto	23.50±0.50	Alto	8.17±0.76	Alto
	2.58±0.02	Óptimo	2.71±0.06	Alto	20.50±0.50	Alto	10.33±0.58	Alto
	2.68±0.00	Óptimo	1.88±0.00	Alto	20.50±0.50	Alto	5.50±0.50	Alto

± 0.00 se muestran promedios y desviación estándar, n=3

En Fe y Mn no se encontró tendencia con relación al tiempo de riego. Las concentraciones de Fe variaron entre 0.73 y 2.96 mg kg⁻¹. Con base en los parámetros propuestos por Fassbender (1982) todas las parcelas son deficientes en este elemento. La concentración de Mn fue de 0.26 a 1.37 mg kg⁻¹, la mayoría de las parcelas tienen concentraciones deficientes de Mn con excepción de una parcela de 35 y 52 años que es óptima. La baja disponibilidad de Fe y Mn se asocia a los valores alcalinos de pH y al material parental de los suelos, debido a que en la zona predomina la roca caliza. Conforme a la clasificación de Cottenie (1980), la CIC es baja para la zona de 35 años y una parcela de 102 años, los demás sitios muestreados tienen CIC alta o media (Cuadro 20).

Cuadro 20. Concentración de hierro, manganeso y capacidad de intercambio catiónico de suelo rizosférico, en cuatro zonas agrícolas de alfalfa en el Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo.

Zona	Fe		Mn		CIC	
	mg kg ⁻¹	Clase	mg kg ⁻¹	Clase	mg kg ⁻¹	Clase
27 años	0.78±0.02	Deficiente	0.50±0.04	Deficiente	16.16±0.00	Media
	0.79±0.01	Deficiente	0.33±0.02	Deficiente	24.48±0.00	Alta
	2.96±0.03	Deficiente	1.81±0.02	Adecuado	18.08±0.00	Media
35 años	1.33±0.02	Deficiente	0.26±0.02	Deficiente	10.72±0.00	Baja
	1.64±0.05	Deficiente	0.44±0.01	Deficiente	13.63±0.64	Baja
	1.04±0.04	Deficiente	0.34±0.02	Deficiente	12.00±0.00	Baja
52 años	0.73±0.02	Deficiente	0.36±0.04	Deficiente	22.07±0.68	Alta
	1.11±0.04	Deficiente	0.45±0.02	Deficiente	24.48±0.00	Alta
	0.97±0.02	Deficiente	1.37±0.07	Adecuado	18.23±0.98	Media
102 años	2.40±0.07	Deficiente	0.76±0.04	Deficiente	24.48±0.32	Alta
	0.57±0.02	Deficiente	0.41±0.01	Deficiente	11.52±0.16	Baja
	2.25±0.05	Deficiente	0.68±0.04	Deficiente	23.20±0.00	Alta

± 0.00 se muestran promedios y desviación estándar, n=3

2.6.6 Concentración de elementos traza totales en suelos cultivados con alfalfa

El contenido de Cu, Ni, Zn y Pb en suelo no se incrementa con relación al tiempo de riego, con excepción del Cd. Los elementos traza que se encontraron en mayor concentración fueron Zn, Pb y Cu; mientras que de menor concentración fueron Ni y Cd. Los intervalos de cada elemento son: Cu 16.92 - 59.43 mg kg⁻¹, Zn 59.2 - 673.3 mg kg⁻¹, Ni 17.9 - 40 mg kg⁻¹, Pb 30 - 81.5 mg kg⁻¹ y Cd 2.2 - 7.7 mg kg⁻¹.

El ANDEVA muestra que existen diferencias altamente significativas entre el contenido de elementos traza totales y el tiempo, esto es, que al menos una zona es diferente. El Zn y Cd tienen un alto nivel de asociación con el tiempo de riego, todos los elementos presentaron bajos coeficientes de variación (Cuadro 21). La prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$), muestra que el comportamiento de Cu, Zn, Ni, Pb y Cd es diferente en las cuatro zonas (Figura 8). En Cu, existen tres grupos de medias, la zona de menor concentración fue la de 35 años, seguida por la de 52 años y con mayor acumulación fueron las parcelas de 27 y 102 años cuyas concentraciones estadísticamente son iguales (Figura 8 a).

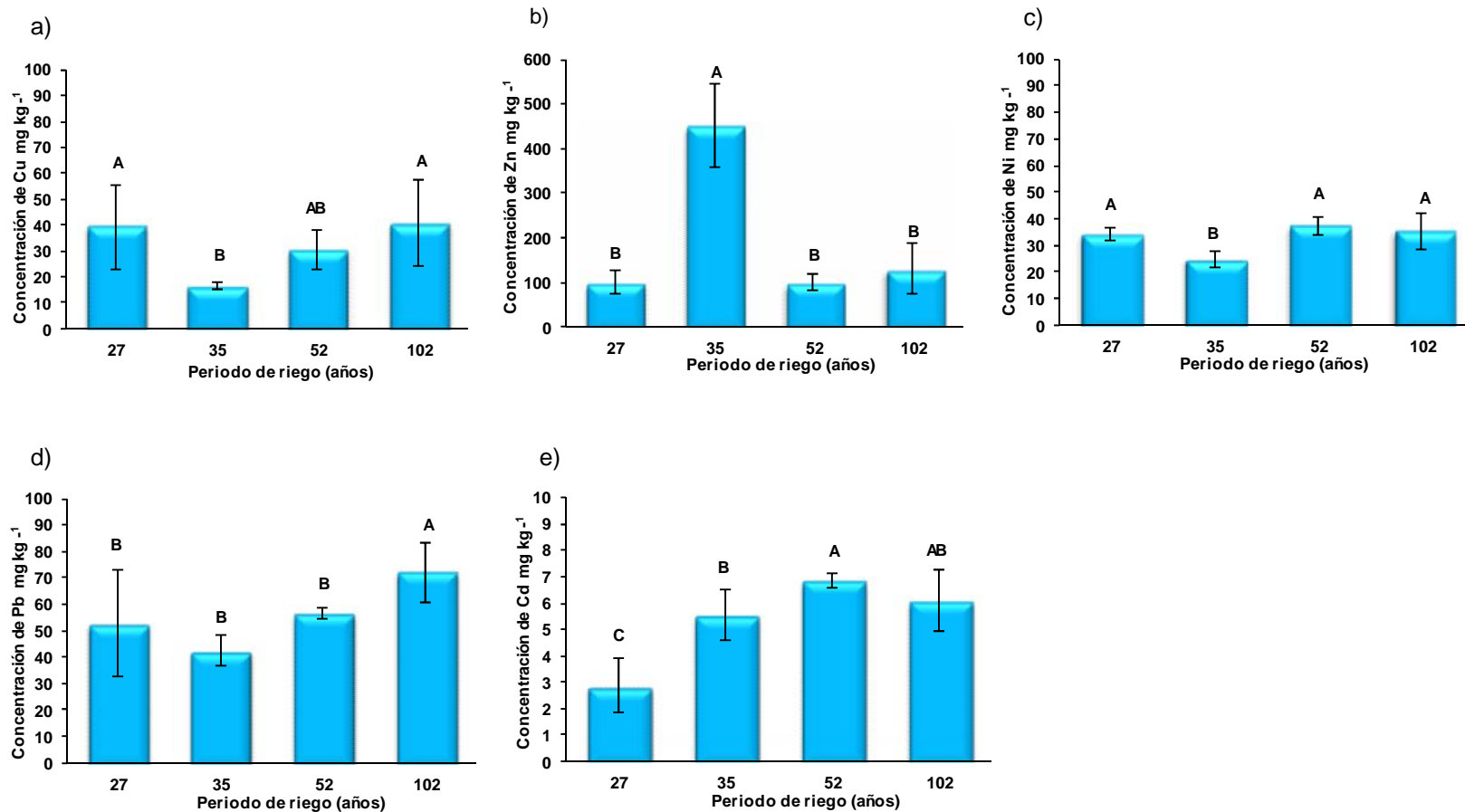
Cuadro 21. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de elementos traza totales en suelo rizosférico de alfalfa.

Totales	σ^2	R^2	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
Cu	151.99	0.40	38.83	15.92	7.28	0.0007	**
Zn	2695.00	0.94	23.22	72.15	175.42	0.0001	**
Ni	15.504	0.61	12.21	5.35	16.58	0.0001	**
Pb	130.99	0.49	20.56	15.35	10.37	0.0001	**
Cd	0.88	0.74	17.48	1.20	31.01	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R^2 = Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

La Figura 8 b, ilustra el comportamiento del Zn, la zona de 35 años es donde mayor concentración se observó y las zonas de 27, 52 y 102 años se encuentra en el mismo grupo de medias con menor cantidad. En Ni, hay menor concentración en la zona de 35 años y mayor en las zonas de 27, 52 y 102 años, las cuales son estadísticamente iguales (Figura 8 c).

El Pb se ilustra en la Figura 8 d, la zona de mayor concentración es la de 102, las zonas de 27, 35 y 52 años constituyen el grupo de menor concentración. Para Cd se observa que la concentración es menor en la zona de 27 años y aumenta significativamente a través del tiempo para las zonas de 35 y 52 años, podemos observar que este elemento tiene relación conforme aumenta el tiempo en estas tres zonas (Figura 8 e).



NP= niveles permisibles (mg kg⁻¹)

* Alloway (1995)

** Adriano (2001)

Cu

2 - 250

2 - 250

Zn

2 - 100

17 - 50

Ni

10 - 300

1 - 900

Pb

2 - 300

2 - 300

Cd

0.01 - 2.4

0.01 - 2.0

Figura 8. Concentraciones totales de (a) cobre, (b) zinc, (c) níquel, (d) plomo y (e) cadmio en suelo rizosférico de alfalfa de cuatro zonas del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo. Letras distintas muestran diferencias significativas entre zonas según la prueba de Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

De acuerdo a los intervalos propuestos por Alloway (1995) y Adriano (2001), los elementos Cu, Ni y Pb las se encuentran dentro de los límites normales en las cuatro zonas. Sin embargo, el Zn y Cd se encuentran arriba de las concentraciones consideradas normales propuestas por estos autores. La secuencia de las concentraciones encontradas, es la siguiente Zn>Pb>Cu>Ni>Cd. Las zonas de 52 y 102 años es donde hay mayor concentración de elementos traza totales en el suelo.

Carrillo *et al.* (1992) reportan que la concentración de Cd en agua residual en la zona de estudio fue superior al límite permisible en México. Así mismo Vázquez (1999) encontró en el valle del Mezquital concentraciones de Cd de 0.22 a 2.12 mg kg⁻¹ en suelos, lo que manifiesta que existe un proceso de acumulación de este elemento, el cual puede conducir a largo plazo a una situación de riesgo para la salud de los pobladores de la región.

Al igual que en maíz se realizaron correlaciones de elementos traza totales en suelo con las características fisicoquímicas y tiempo de riego, para identificar su relación. Así mismo se graficaron los datos y se realizaron líneas de tendencia. El análisis de correlación de Pearson (Cuadro 22) muestra tiene alta correlación el Cu con CIC y Pb, así como el Zn tiene correlación negativa con el porcentaje de arcilla y contenido de Na. También existe alta correlación positiva del Ni con la CIC.

Cuadro 22. Correlación de elementos traza totales en suelo rizosférico cultivado con alfalfa con características fisicoquímicas y tiempo de riego

Relación		Pr > F	Línea de tendencia	Significancia
Cu – CIC	0.71157	<.0001	y = 0.2494x + 10.336	**
Cu – Pb	0.80507	<.0001	y = 0.8091x + 29.956	**
Zn – Arcilla	-0.74474	<.0001	y = -15.575x + 747.91	**
Zn – Na	-0.83065	<.0001	y = -0.0022x + 3.254	**
Ni– CIC	0.93610	<.0001	y = 0.8337x - 8.6163	**

= Coeficiente de correlación Pearson > 0.7

2.6.7 Contenido de elementos traza extractables en suelos cultivados con alfalfa

Se realizó el ANDEVA para comparar la concentración de Cu, Ni, Zn, Pb y Cd extractable con relación al tiempo de riego (Cuadro 23). Se encontró diferencias altamente significativas para Cu, Zn, Ni, Pb y Cd, esto significa que al menos una de las zonas es diferente. Éstos elementos traza tienen bajo nivel de asociación con relación al tiempo de riego, así mismo tienen coeficientes de variación medios y altos.

Cuadro 23. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de elementos traza extractables en suelo rizosférico de alfalfa.

Extractables	σ^2	R^2	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
Cu	3.35	0.45	64.34	2.34	8.84	0.0002	**
Zn	27.49	0.34	78.21	6.70	5.48	0.0037	**
Ni	0.08	0.32	36.34	0.37	5.15	0.0051	**
Pb	1.77	0.40	58.19	1.70	7.12	0.0009	**
Cd	0.016	0.43	52.96	0.17	8.35	0.0003	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R^2 = Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

El comportamiento de elementos traza extractables en el suelo, se muestra en la Figura 9, se observa que hay tendencia a aumentar la concentración de disponibilidad con relación al tiempo desde los 35 a los 102 años. De acuerdo a la prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$), los elementos Cu, Pb y Cd se comportan igual en todas las zonas. Se observan tres grupos de medias, la zona de 35 años es la de menor concentración, seguida por la de 52 años y con mayor disponibilidad fueron las zonas de 27 y 102 años, las cuales son iguales estadísticamente (Figura 9 a, d y e). Así mismo los elementos Zn y Ni se comportan igual en las cuatro zonas, encontrándose tres grupos de medias, la zona de 35 años es la de menor concentración, seguida por las zonas de 27 y 52 años que son iguales estadísticamente y con mayor disponibilidad las parcelas de 102 años (Figura 9 b y c). En la zona de 35 años encontramos que los elementos Cu, Ni, Zn, Pb y Cd se encuentran disponibles en bajas concentraciones, debido al tipo de textura franco arenoso en dos de sus parcelas. Sin embargo, las zonas de mayor cantidad de elementos disponibles son las de 27 y 102 años, entre estas dos zonas no hay diferencia debido a que la concentración fue muy variable, el intervalo entre las parcelas fue muy amplio (Figura 9).

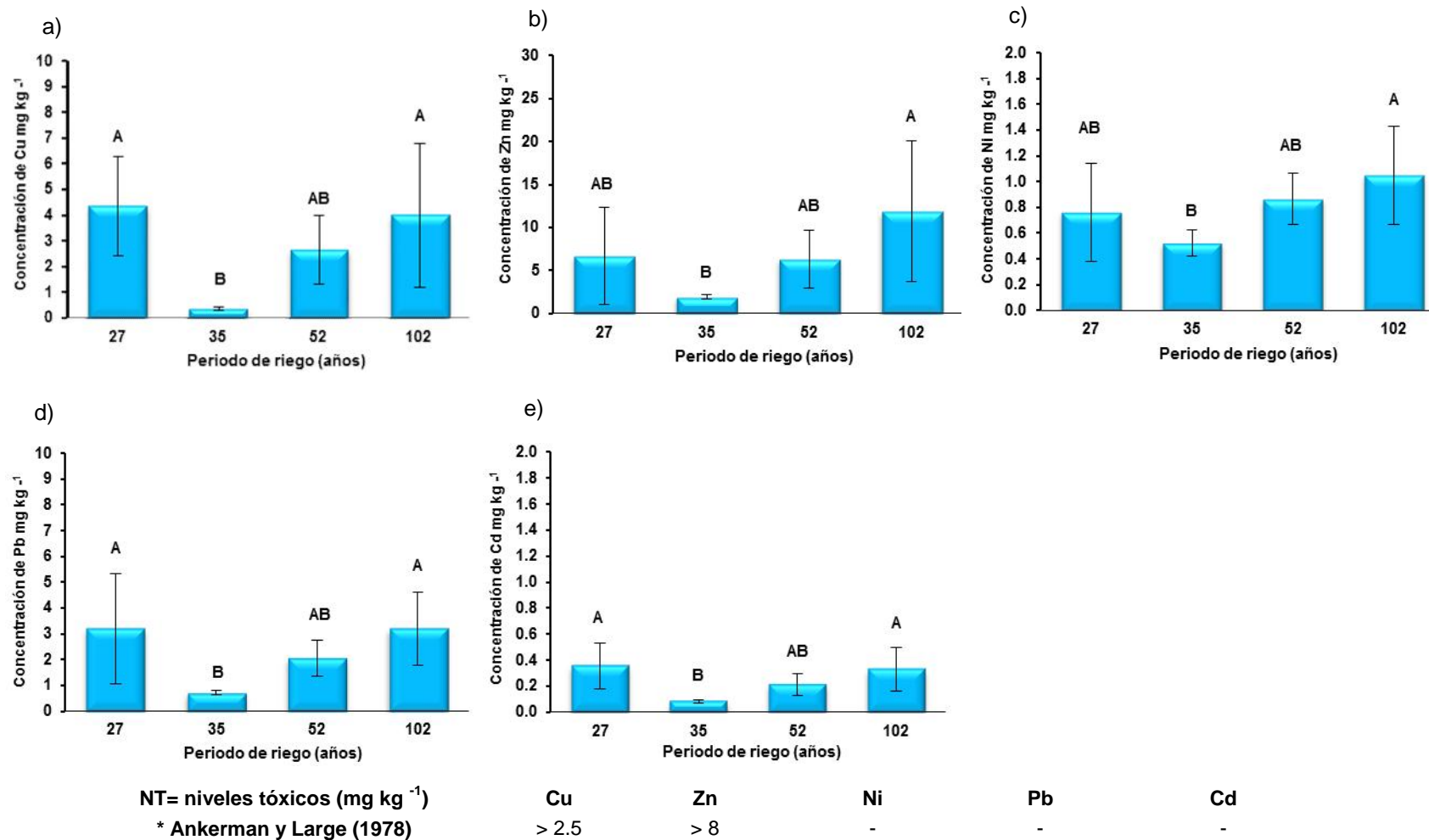


Figura 9. Concentraciones extractables de (a) cobre, (b) zinc, (c) níquel, (d) plomo y (e) cadmio en suelo rizosférico de alfalfa de cuatro zonas del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo. Letras distintas muestran diferencias significativas entre zonas según la prueba de Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

Los intervalos de cada elemento son: Cu 0.22 - 9.33 mg kg⁻¹, Zn 1.37 - 27 mg kg⁻¹, Ni 0.43 - 2.24 mg kg⁻¹, Pb 0.45 - 6.89 mg kg⁻¹ y Cd 0.06 - 0.74. De acuerdo a los parámetros propuestos por Ankerman y Large (1978), para micronutrientes extractables en suelo con DTPA, las zonas de 27, 52 y 102 años están por encima de los niveles normales de Cu. En Zn tenemos una parcela en la zona de 27 y 52 años, así como 2 parcelas de 102 años que se encuentran con niveles más altos que los normales. El Cu y Zn son elementos esenciales para mantener un correcto metabolismo en los seres vivos. Sin embargo, en concentraciones más altas pueden conducir al envenenamiento (Kabata-Pendias, 2008).

Con base en las correlaciones de Pearson, las asociaciones superiores a 0.70 para elementos extractables con relación a las características fisicoquímicas se muestran en el Cuadro 24, donde se observa que todos los elementos traza analizados tienen alta correlación entre ellos al igual que en los suelos cultivados con maíz. También, existe correlación entre el Cu y la CIC, así mismo el pH tiene correlación negativa con Zn, Pb y Cd.

Cuadro 24. Correlación de elementos traza extractables en suelo rizosférico y características fisicoquímicas en el cultivo de alfalfa.

Elementos		Pr > F	Línea de tendencia	Significancia
Cu –CIC	0.78656	<.0001	y = 1.7811x + 13.187	**
Cu – Zn	0.90142	<.0001	y = 2.3493x + 0.0218	**
Cu – Ni	0.72490	<.0001	y = 0.1037x + 0.5049	**
Cu – Pb	0.93402	<.0001	y = 0.6491x + 0.4429	**
Cu – Cd	0.97519	<.0001	y = 0.0682x + 0.0508	**
Zn – pH	-0.73889	<.0001	y = -19.05x + 161.96	**
Zn – Ni	0.84790	<.0001	y = 0.0465x + 0.4878	**
Zn – Pb	0.89528	<.0001	y = 0.2387x + 0.6888	**
Zn – Cd	0.90328	<.0001	y = 0.0242x + 0.0822	**
Ni – Pb	0.80458	<.0001	y = 3.9106x - 0.8379	**
Ni – Cd	0.75910	<.0001	y = 0.3712x - 0.0521	**
Pb – pH	-0.70284	<.0001	y = -4.8321x + 41.671	**
Pb – Cd	0.98045	<.0001	y = 0.0986x + 0.0189	**
Cd – pH	-0.72402	<.0001	y = -0.5008x + 4.3262	**

= Coeficiente de correlación Pearson > 0.70

2.6.8 Contenido de elementos traza en material vegetal

Para determinar la cantidad de elementos traza extraídos por la planta de alfalfa con relación al tiempo de riego, se realizó el análisis estadístico ANDEVA, en el que se distingue que la relación que hay entre la acumulación de los elementos traza en material vegetal con relación al tiempo es altamente significativa. Los elementos Cu y Cd tienen asociación con relación al tiempo de riego, en todos los elementos hay coeficientes de variación bajos (Cuadro 25).

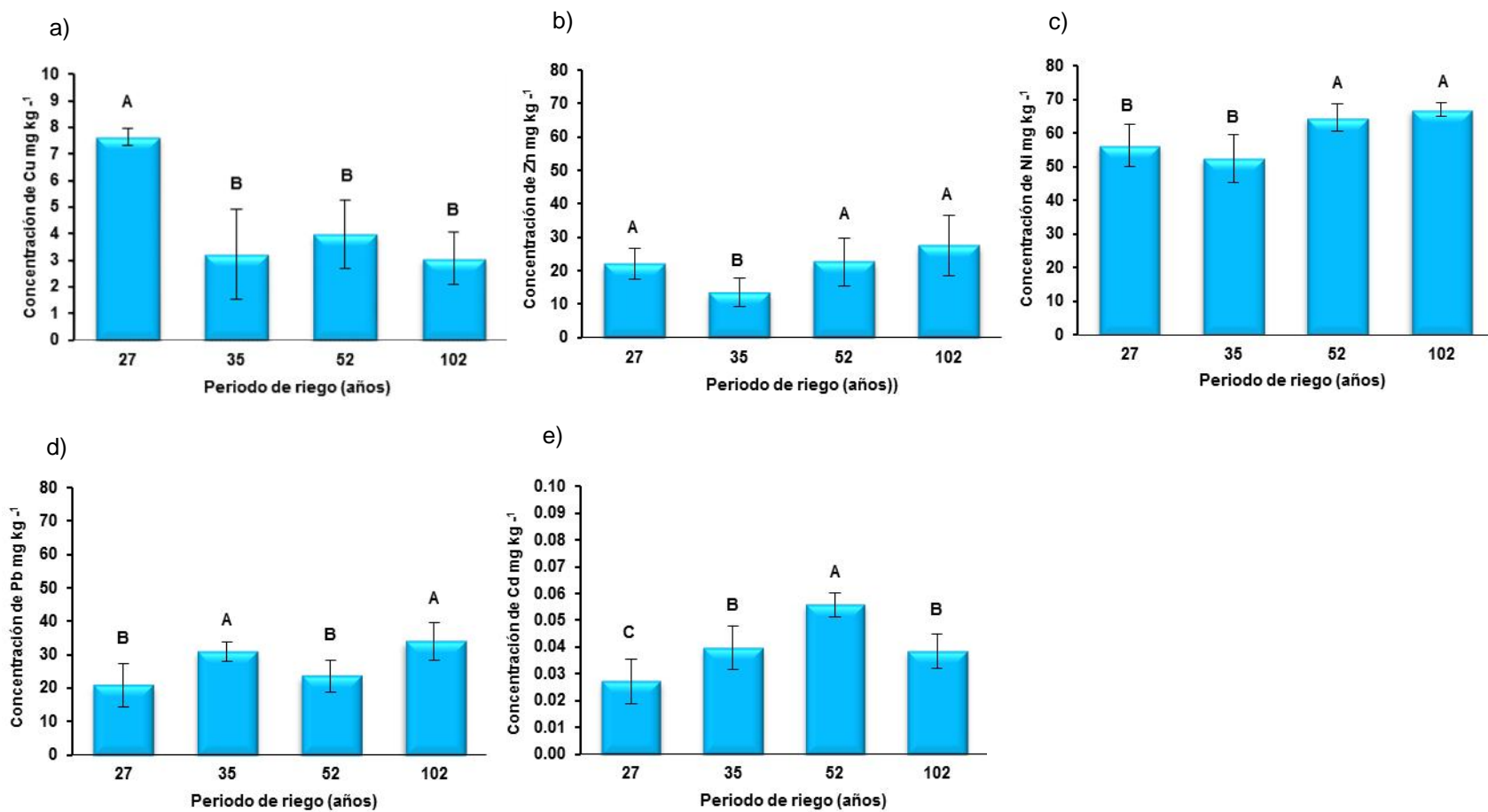
Cuadro 25. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de elementos traza en material vegetal de alfalfa.

Material vegetal	σ^2	R^2	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
Cu	1.39	0.73	26.28	1.51	29.64	0.0001	**
Zn	43.35	0.39	30.81	8.41	7.00	0.0009	**
Ni	27.35	0.58	8.72	6.69	15.19	0.0001	**
Pb	26.12	0.55	18.69	6.53	13.04	0.0001	**
Cd	0.00004	0.70	17.35	0.009	24.93	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R^2 = Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

Al analizar la Figura 10 encontramos que en Cu y Pb no hay tendencia con relación al tiempo. Sin embargo, para Zn, Ni y Cd si hay relación con la antigüedad de riego. La prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$), muestra que cada elemento se comporta de manera distinta estadísticamente. Para Cu, la zona que sobresale es la de 27 años con mayor cantidad en las plantas, las demás zonas pertenecen al grupo de medias bajas (Figura 10 a).

Las concentraciones de Zn y Ni en las plantas que crecieron en la zona de 35 años fueron las más bajas, el factor tiempo influyó sobre la concentración ya que a partir de los 35 años se va incrementando el contenido de Zn y Ni, habiendo mayor concentración en las plantas que crecieron en la zona de 102 años (Figura 10 b). La concentración de Zn en las zonas de 27, 52 y 102 años son iguales; en Ni hay dos grupos de medias, en el primer grupo está la zona de 52 y 102 años con mayor acumulación y en el segundo grupo la zona de 27 y 35 años con baja acumulación.



Concentraciones normales (mg kg⁻¹)

* Kabata Pendias y Pendias (1992)

** Adriano (2001)

	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd
* Kabata Pendias y Pendias (1992)	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

Figura 10. Concentraciones de (a) cobre, (b) zinc, (c) níquel, (d) plomo y (e) cadmio en material vegetal de alfalfa de cuatro zonas del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo. Letras distintas muestran diferencias significativas entre zonas según la prueba de Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

El Pb se encuentra en menor concentración en las zona de 27 y 52 años, las cuales son iguales estadísticamente y las zonas de 35 y 102 años fueron donde las plantas tuvieron mayor concentración (Figura 10 d). Los elementos Zn, Ni y Pb han ido incrementando a través del tiempo de forma no definida, hay mayor concentración en las plantas que crecieron en la zona de 102 años (Figura 10 b,c,d). El Cd si tiene relación con el periodo de riego, hay mayor cantidad de éste en las plantas a partir de los 27 a 52 años (Figura 10 e).

Las concentraciones de Cu fueron de 1.23 a 7.80 mg kg⁻¹, Zn 8.65 a 33.78 mg kg⁻¹, Pb 12.73 a 36.93 mg kg⁻¹, Ni 45.18 a 68.89 mg kg⁻¹ y Cd 0.02 a 0.06 mg kg⁻¹. Los elementos traza que se encontraron en altas concentraciones son Ni, Pb y Zn y en menor Cu y Cd. La secuencia en material vegetal fue la siguiente Ni>Pb>Zn>Cu>Cd. Se encontraron concentraciones de Ni y Pb por encima de los niveles propuestos por Kabata Pendias y Pendias (1992) y Adriano (2001) en todas las muestras de tejido vegetal. Cajuste *et al.* (1991) observaron en un estudio de agua, suelo y planta del Valle del Mezquital que las concentraciones de Cd en maíz fueron mayores en el tejido de hoja que en el grano y la mayor concentración de Pb se observó en hojas de alfalfa.

Al realizar las correlaciones entre el contenido de elementos traza en material vegetal con relación al tiempo de riego y características fisicoquímicas, no se encontró relación, a excepción del Zn con la capacidad de intercambio catiónico con un coeficiente de correlación de Pearson de 0.78 y relación lineal. También se realizaron correlaciones de Pearson (Cuadro 26), entre elementos traza totales, extractables y en material vegetal, para analizar la relación entre ellos. Se encontró alta correlación entre el contenido de Cu y Pb total con las concentraciones de Cu, Zn, Ni, Pb y Cd extractable, también se encontró que el Ni total tiene relación con Cu extractable. El contenido de Zn en material tiene alta correlación con la concentración de Cu y Ni total, así como con Cu, Zn, Ni, Pb y Cd extractable; el contenido de Cu vegetal tiene relación con el Cu total.

Cuadro 26. Correlación de elementos traza totales, extractables en suelo rizosférico y material vegetal en el cultivo de alfalfa

Elementos		Pr > F	Línea de tendencia	Significancia
CuT – CuE	0.97911	<.0001	$y = 0.1515x - 1.9665$	**
CuT – ZnE	0.93434	<.0001	$y = 0.3769x - 5.2608$	**
CuT – NiE	0.79065	<.0001	$y = 0.0175x + 0.2442$	**
CuT – PbE	0.97479	<.0001	$y = 0.1049x - 1.0395$	**
CuT – CdE	0.98736	<.0001	$y = 0.0107x - 0.0945$	**
NiT – CuE	0.71299	<.0001	$y = 0.2804x - 6.1933$	**
PbT – CuE	0.72554	<.0001	$y = 0.1117x - 3.3728$	**
PbT – ZnE	0.84274	<.0001	$y = 0.3383x - 12.117$	**
PbT – NiE	0.89132	<.0001	$y = 0.0196x - 0.2924$	**
PbT – PbE	0.80744	<.0001	$y = 0.0864x - 2.5194$	**
PbT – CdE	0.75317	<.0001	$y = 0.0081x - 0.2066$	**
CuT – ZnV	0.86220	<.0001	$y = 0.4568x + 6.8662$	**
NiT – ZnV	0.74152	<.0001	$y = 0.9984x - 10.808$	**
CdT – CuV	-0.79915	<.0001	$y = -0.9913x + 9.8114$	**
CuE – ZnV	0.86250	<.0001	$y = 2.9526x + 12.97$	**
ZnE – ZnV	0.87971	<.0001	$y = 1.1555x + 13.622$	**
PbE – ZnV	0.79248	<.0001	$y = 3.9035x + 12.433$	**
CdE – ZnV	0.81780	<.0001	$y = 40.039x + 11.571$	**

= Coeficiente de correlación Pearson > 0.70

2.6.9 Factor de bioacumulación (FB)

Bioacumulación es el proceso por el cual los organismos, pueden absorber y concentrar sustancias, considerando todas las vías de exposición (aire, agua, suelo y alimentación). Este proceso ocurre cuando un organismo absorbe una cantidad de sustancia mayor a la que puede eliminar y por ello la sustancia se acumula dentro de su cuerpo (Landis and Yu, 2003). El factor de bioacumulación se define como la relación de la concentración de los elementos presentes en un organismo (peso seco) respecto a la concentración total de los elementos en solución (Teh Fu Yen, 2005). Para conocer la acumulación de los elementos traza en material vegetal, se utilizó el factor de bioacumulación propuesto por Chang, *et al.* (2005), el cual se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Factor de bioacumulación} = \frac{\text{Concentración en planta}}{\text{Concentración en suelo}}$$

Bioacumulación se entiende como la concentración de un elemento traza que la planta es capaz de acumular a partir del suelo. El factor de bioacumulación (FB) es un indicador de dicha capacidad, mientras el valor de FB sea más cercano a la unidad, la planta tiene mayor capacidad de liberar los elementos del suelo y acumularlos en su estructura. El FB se obtuvo con los datos de concentración de elementos traza en material vegetal entre la concentración de elementos traza extractables y totales en suelo, los resultados se presentan en los Cuadros 27 y 28.

La secuencia de concentración de elementos traza extractables en suelos cultivados con maíz fue Zn>Cu>Pb>Ni>Cd, la cual es diferente a la secuencia de concentración detectada en material vegetal Zn>Ni>Pb>Cu>Cd y diferente a los resultados obtenidos en la bioacumulación Ni>Zn>Pb>Cu>Cd. Los intervalos de bioacumulación para cada elemento fueron Cu 0.80 a 20.91, Zn 3.92 a 57.46, Ni 16.91 a 129.29, Pb 3.54 a 62.67 y Cd 0.04 a 0.64. El factor de bioacumulación fue menor para elementos traza totales donde se encontró la misma secuencia que en extractables pero con intervalos de Cu 0.10 a 0.40, Zn 0.49 a 1.90, Ni 1.03 a 2.27, Pb 0.16 a 0.63 y Cd 0.01.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los valores más altos de bioacumulación se encuentran en las plantas de la zona de 35 años. Los elementos Ni, Zn, Pb y Cu son los que se encuentran con mayor capacidad de bioacumulación en plantas de maíz, considerando la concentración de extractables y Ni y Zn con las concentraciones totales. Sin embargo, de acuerdo a los parámetros propuestos por Jones *et al.* (1991) para material vegetal de maíz en la etapa vegetativa donde la planta mide menos de 12 pulgadas, la concentración de Cu en tejido vegetal se encuentra dentro de los intervalos normales, pero el Zn rebasa éstos niveles.

Cuadro 27. Factor de bioacumulación considerando la concentración extractable del elemento en el suelo, en plantas de maíz y alfalfa con diferente tiempo de riego con aguas residuales.

Concentración extractable en suelo y planta (mg kg⁻¹) FB (adimensional)

Zona	Cultivo	Cu			Zn			Ni			Pb			Cd		
		Suelo	Planta	FB	Suelo	Planta	FB	Suelo	Planta	FB	Suelo	Planta	FB	Suelo	Planta	FB
27 años	Maíz	1.71	8.73	5.10±0.17	2.37	133.96	57.46±8.79	0.55	55.37	99.79±2.30	0.70	28.00	40.07±1.70	0.14	0.04	0.31±0.02
27 años	Maíz	7.69	8.96	1.16±0.06	21.98	203.42	9.26±0.43	2.04	45.30	22.21±0.47	5.78	24.51	4.24±0.27	0.58	0.04	0.06±0.01
27 años	Maíz	9.33	7.45	0.80±0.05	27.00	105.82	3.92±0.26	2.24	37.13	16.59±1.20	6.89	24.38	3.54±0.08	0.74	0.03	0.04±0.00
35 años	Maíz	0.22	4.63	20.91±1.16	1.37	68.65	50.26±4.21	0.43	55.31	129.29±13.65	0.45	28.00	62.67±1.37	0.06	0.04	0.64±0.07
35 años	Maíz	1.16	6.60	5.70±0.26	3.85	112.46	29.19±1.06	0.88	60.78	69.00±2.66	1.26	28.81	22.93±1.70	0.15	0.05	0.35±0.02
35 años	Maíz	1.02	5.52	5.42±0.25	2.45	91.81	37.52±1.72	0.58	60.47	104.45±9.38	1.77	27.30	15.39±0.38	0.17	0.06	0.33±0.02
52 años	Maíz	8.55	11.85	1.39±0.02	19.71	156.00	7.92±0.27	1.38	56.70	41.21±0.32	3.41	14.50	4.25±0.08	0.47	0.05	0.11±0.00
52 años	Maíz	4.51	10.04	2.23±0.04	13.79	151.41	10.98±0.15	1.27	57.72	45.52±1.85	2.04	15.54	7.62±0.36	0.31	0.04	0.14±0.01
52 años	Maíz	5.76	10.04	1.75±0.08	18.53	140.42	7.58±0.25	1.23	49.97	40.68±0.95	3.65	7.80	2.14±0.02	0.46	0.04	0.09±0.00
102 años	Maíz	3.04	10.37	3.42±0.22	11.57	142.50	12.34±0.87	1.11	68.60	61.74±2.17	2.88	36.98	12.81±0.74	0.34	0.05	0.14±0.00
102 años	Maíz	4.54	10.83	2.39±0.04	14.52	144.91	9.99±0.47	1.13	72.94	64.52±3.28	3.46	33.43	9.67±0.42	0.39	0.05	0.12±0.01
102 años	Maíz	2.86	10.38	2.89±0.51	9.58	120.73	11.95±0.80	0.86	59.02	61.29±1.53	2.52	29.99	10.37±0.83	0.29	0.04	0.12±0.01
27 años	Alfalfa	2.04	7.80	3.83±0.26	1.83	16.31	8.93±0.79	0.46	49.59	107.37±8.51	1.19	12.73	10.71±1.15	0.18	0.02	0.10±0.00
27 años	Alfalfa	4.58	7.45	1.63±0.06	4.23	23.41	5.53±0.13	0.56	55.80	99.51±2.65	2.43	23.58	9.70±1.16	0.30	0.03	0.09±0.01
27 años	Alfalfa	6.47	7.73	1.19±0.01	14.05	26.39	1.88±0.08	1.27	63.60	50.14±0.97	5.98	26.29	4.40±0.25	0.58	0.04	0.06±0.00
35 años	Alfalfa	0.31	5.10	16.42±0.61	2.02	18.33	9.06±0.06	0.44	51.35	115.95±7.74	0.65	28.76	44.44±2.55	0.09	0.03	0.37±0.08
35 años	Alfalfa	0.32	1.23	3.91±0.53	1.59	8.65	5.44±0.51	0.65	45.18	69.14±1.05	0.66	30.32	46.21±3.45	0.08	0.04	0.48±0.13
35 años	Alfalfa	0.44	3.43	7.81±0.97	2.10	13.35	6.37±0.33	0.47	60.87	129.42±6.84	0.81	33.96	41.99±2.58	0.08	0.05	0.64±0.04
52 años	Alfalfa	2.89	5.20	1.80±0.13	6.49	27.47	4.24±0.23	0.63	68.89	108.81±6.94	2.16	25.05	11.62±2.08	0.22	0.05	0.24±0.01
52 años	Alfalfa	4.10	4.37	1.06±0.05	10.11	27.44	2.72±0.03	0.88	62.03	70.82±8.19	2.81	18.51	6.59±0.60	0.30	0.05	0.18±0.01
52 años	Alfalfa	1.00	2.40	2.38±0.41	2.34	12.91	5.51±0.05	1.07	62.62	58.46±2.97	1.21	27.12	22.51±2.96	0.11	0.06	0.54±0.11
102 años	Alfalfa	6.90	2.03	0.29±0.02	19.89	33.78	1.70±0.07	1.32	67.76	51.17±1.30	4.39	27.23	6.21±0.86	0.50	0.03	0.07±0.01
102 años	Alfalfa	0.51	2.97	5.84±1.14	1.46	15.41	10.58±0.71	0.55	66.08	121.28±4.71	1.35	37.72	27.96±2.75	0.12	0.04	0.30±0.01
102 años	Alfalfa	3.34	4.25	0.93±0.06	9.90	22.91	2.30±0.05	0.87	56.73	52.54±3.32	2.66	29.02	9.59±0.56	0.28	0.03	0.13±0.01

FB= Factor de bioconcentración

En cultivo de alfalfa la secuencia de concentración de elementos traza extractables en suelos fue Zn>Cu>Pb>Ni>Cd igual que en maíz, pero diferente a la secuencia de concentración en material vegetal y bioacumulación Ni>Pb>Zn>Cu>Cd las cuales fueron iguales. Los intervalos de bioacumulación para cada elemento fueron para Cu 0.29 a 16.42, Zn 1.70 a 10.58, Ni 50 a 129.42, Pb 6.21 a 46.21 y Cd 0.06 a 0.64. En elementos traza totales, el factor de bioacumulación fue menor, pero se encontró la misma secuencia que en extractables con intervalos de Cu 0.04 a 0.36, Zn 0.01 a 0.27, Ni 1.56 a 2.50, Pb 0.33 a 0.79 y Cd 0.01. De acuerdo a los resultados obtenidos, los valores más altos de bioacumulación se encuentran en las plantas de la zona de 35 años.

En elementos traza extractables son altos los FB encontrados en Ni, Pb, Zn y Cu y en elementos traza totales Ni, los cuales tienen mayor capacidad de bioacumulación en plantas de alfalfa. Sin embargo, con base en los intervalos establecidos por Jones *et al.* (1991) para material vegetal de alfalfa, la concentración de Cu y Zn en tejido vegetal se encuentra dentro de los parámetros suficientes.

Al realizar una comparación entre los dos cultivos con base en la concentración de elementos traza extractables el cultivo de maíz tiene mayor capacidad de acumulación de Cu, Zn y Pb, sin embargo, la alfalfa acumula más Ni y Cd. Y con respecto a la concentración de elementos traza totales en el suelo el maíz acumula más Cu, Zn y Ni y la alfalfa Pb y Cd, esto implica que estas plantas muestran una capacidad de remoción de elementos traza de una manera diferente. Baker y Whiting, 2002 mencionan que las plantas acumuladoras, son aquellas que son capaces de absorber altas concentraciones de elementos traza durante su crecimiento normal y ciclo reproductivo. El empleo del factor de bioacumulación en esta investigación, permitió determinar que las plantas de maíz y alfalfa son bioacumuladoras. Los valores de bioacumulación más altos encontrados en esta investigación fueron con relación al contenido de elementos traza extractables.

Cuadro 28. Factor de bioacumulación considerando la concentración total del elemento en el suelo, en plantas de maíz y alfalfa con diferente tiempo de riego con aguas residuales.

Concentración totales en suelo y planta (mg kg⁻¹) FB (adimensional)

Zona	Cultivo	Cu			Zn			Ni			Pb			Cd		
		Suelo	Planta	FB	Suelo	Planta	FB	Suelo	Planta	FB	Suelo	Planta	FB	Suelo	Planta	FB
27 años	Maíz	26.20	8.73	0.33±0.01	76.57	133.96	1.75±0.01	26.80	55.37	2.12±0.44	45.97	28.00	0.61±0.03	2.26	0.04	0.02±0.00
27 años	Maíz	65.42	8.96	0.14±0.01	189.33	203.42	1.07±0.02	37.00	45.30	1.24±0.19	71.57	24.51	0.34±0.03	3.86	0.04	0.01±0.00
27 años	Maíz	72.02	7.45	0.10±0.01	216.33	105.82	0.49±0.03	36.23	37.13	1.03±0.10	98.13	24.38	0.25±0.02	4.36	0.03	0.01±0.00
35 años	Maíz	11.59	4.63	0.40±0.05	36.10	68.65	1.90±0.08	24.33	55.31	2.27±0.14	44.40	28.00	0.63±0.04	4.66	0.04	0.01±0.00
35 años	Maíz	25.67	6.60	0.26±0.01	82.57	112.46	1.37±0.14	31.63	60.78	1.92±0.04	58.10	28.81	0.50±0.01	5.73	0.05	0.01±0.00
35 años	Maíz	20.96	5.52	0.26±0.03	73.97	91.81	1.24±0.10	29.30	60.47	2.08±0.35	52.87	27.30	0.52±0.03	5.93	0.06	0.01±0.00
52 años	Maíz	53.72	11.85	0.22±0.00	164.00	156.00	0.95±0.03	45.73	56.70	1.24±0.04	67.87	14.50	0.21±0.01	7.23	0.05	0.01±0.00
52 años	Maíz	38.28	10.04	0.26±0.01	127.33	151.41	1.19±0.05	41.40	57.72	1.40±0.07	64.13	15.54	0.24±0.01	8.23	0.04	0.01±0.00
52 años	Maíz	40.10	10.04	0.20±0.09	129.60	126.99	0.86±0.39	35.39	46.74	1.14±0.09	59.53	11.04	0.16±0.09	6.62	0.04	0.00±0.00
102 años	Maíz	38.48	10.37	0.27±0.00	107.00	142.50	1.34±0.13	32.70	68.60	2.10±0.13	69.23	36.98	0.54±0.06	5.13	0.05	0.01±0.00
102 años	Maíz	41.96	10.83	0.26±0.01	111.00	144.91	1.31±0.11	33.70	72.94	2.16±0.08	73.07	33.43	0.46±0.01	5.23	0.05	0.01±0.00
102 años	Maíz	34.32	10.38	0.30±0.01	105.53	137.08	1.30±0.03	29.00	65.36	2.25±0.05	78.30	34.78	0.44±0.05	4.83	0.05	0.01±0.00
27 años	Alfalfa	21.93	7.80	0.36±0.03	78.30	16.31	0.21±0.01	31.27	49.59	1.59±0.02	30.00	12.73	0.42±0.04	2.17	0.02	0.01±0.00
27 años	Alfalfa	36.70	7.45	0.20±0.01	88.67	23.41	0.27±0.03	34.17	55.80	1.64±0.17	51.10	23.58	0.46±0.04	2.20	0.03	0.01±0.00
27 años	Alfalfa	31.87	6.53	0.13±0.00	82.75	18.37	0.20±0.01	27.57	47.45	2.02±0.05	42.16	17.57	0.36±0.04	2.35	0.02	0.01±0.00
35 años	Alfalfa	17.75	5.10	0.29±0.01	513.33	18.33	0.04±0.00	21.33	51.35	2.41±0.09	36.23	28.76	0.79±0.03	4.43	0.03	0.01±0.00
35 años	Alfalfa	16.92	1.23	0.07±0.01	673.33	8.65	0.01±0.00	28.07	45.18	1.61±0.07	49.60	30.32	0.61±0.07	6.60	0.04	0.01±0.00
35 años	Alfalfa	14.23	2.76	0.23±0.03	485.92	11.50	0.02±0.01	21.02	43.92	2.15±0.41	36.19	26.32	0.74±0.10	4.72	0.03	0.01±0.00
52 años	Alfalfa	33.60	5.20	0.15±0.01	94.67	27.47	0.29±0.02	38.40	68.89	1.80±0.04	55.43	25.05	0.45±0.05	6.63	0.05	0.01±0.00
52 años	Alfalfa	37.21	4.37	0.12±0.01	119.33	27.44	0.23±0.02	39.97	62.03	1.56±0.15	56.43	18.51	0.33±0.04	7.10	0.05	0.01±0.00
52 años	Alfalfa	26.63	3.53	0.12±0.02	85.90	19.93	0.16±0.01	31.97	55.12	1.89±0.10	48.11	20.08	0.47±0.06	5.85	0.05	0.01±0.00
102 años	Alfalfa	57.47	2.03	0.04±0.00	187.33	33.78	0.18±0.00	39.63	67.76	1.71±0.07	81.53	27.23	0.33±0.03	7.66	0.03	0.00±0.00
102 años	Alfalfa	19.52	2.97	0.15±0.02	59.17	15.41	0.26±0.04	26.47	66.08	2.50±0.10	57.90	37.72	0.65±0.08	5.06	0.04	0.01±0.00
102 años	Alfalfa	44.86	4.25	0.09±0.00	142.00	32.99	0.23±0.01	37.90	67.01	1.77±0.16	76.07	36.93	0.49±0.03	5.59	0.05	0.01±0.00

FB= Factor de bioconcentración

Los elementos Ni, Zn y Pb son los que tuvieron los factores de bioacumulación mas altos, con un intervalo de 1.88 a 129, lo que significa que en alguno de éstos elementos la concentración se encuentra 129 veces superior en la planta que disponible en el suelo. En elementos traza totales, los factores de bioacumulación son menores; éstos tres elementos se encuentran con valores altos (0.16 a 2.41); es por ello que conocer la bioacumulación es importante ya que nos indica las posibilidades de que éstos elementos se transfieran a lo largo de la cadena alimentaria. Es recomendable complementar este estudio con la evaluación del contenido de éstos elementos traza en otros alimentos esenciales (frijol, lácteos y otros granos).

2.7 CONTRASTE DE HIPOTESIS CON LOS RESULTADOS

La hipótesis general de esta pesquisa fue “Los elementos traza se acumulan de manera similar en diferentes periodos de años de riego con aguas residuales tanto en cultivos de alfalfa como de maíz” se rechaza. Lo anterior se constata en los análisis estadísticos ANDEVAS donde se distinguen diferencias altamente significativas en la concentración total y extractable de Cu, Zn, Ni, Pb y Cd en suelos cultivados con maíz y alfalfa, así como en material vegetal, debido a que las concentraciones son diferentes en cada zona.

Dentro de las hipótesis particulares tenemos: los elementos traza se han acumulado en los suelos del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo. Esta hipótesis se rechaza, debido a que la concentración de algunos elementos traza en la zona de 27 años es igual o superior a la zona de 102 años (Figura 5 y 8), además no existe tendencia lineal de incrementarse la concentración de elementos traza con relación a la antigüedad de riego.

La segunda hipótesis particular fue: los elementos traza están disponibles en altas concentraciones para las plantas de maíz y alfalfa. Con base en la concentración de elementos traza extractables en suelo, esta hipótesis no se rechaza debido a que en las zonas de 27, 52 y 102 años, el Cu y Zn se encuentran por encima de los niveles normales propuestos por Ankerman y Large (1978), para micronutrientes extractables en suelo con DTPA.

La tercera hipótesis particular fue: los elementos traza están en mayor concentración en las plantas que se encuentran en las zonas de mayor tiempo de riego. En las Figuras 7 y 10 se puede observar que Ni y Pb se encuentran por encima de los niveles normales tanto en maíz como en alfalfa y son mayores a los establecidos por Kabata Pendias y Pendias (1992) y Adriano (2001), otros elementos como Cu, Zn, Cd están por debajo por lo que esta hipótesis se rechaza.

La cuarta y última hipótesis es: la concentración de elementos traza totales, extractables y en material vegetal tiene relación con las características fisicoquímicas del suelo y tiempo de riego. Al realizar las correlaciones de Pearson de los elementos traza en el suelo y material vegetal con las características físicoquímicas del suelo, se encontró alta correlación y significancia entre el pH, materia orgánica y capacidad de intercambio catiónico con alguno de los elementos, por lo que estas características influyen en la concentración y disponibilidad de elementos traza en el suelo y material vegetal. El tiempo de riego solo tuvo correlación con Ni en material vegetal de maíz, por lo que no se rechaza esta hipótesis.

2.8 CONCLUSIONES

- Los objetivos de esta investigación se cumplieron.
- La hipótesis general de esta pesquisa fue “Los elementos traza se acumulan de manera similar en diferentes periodos de años de riego con aguas residuales tanto en cultivos de alfalfa como de maíz”, la cual se rechaza.
- El uso de aguas residuales ha mejorado las características fisicoquímicas de los suelos, por su alto contenido de materia orgánica y nutrientes, pero ha incrementado la concentración de elementos traza en el suelo.
- La acumulación de elementos traza introducidos al suelo se ha ido incrementando con el paso del tiempo, sin embargo por la diversidad del manejo agronómico y las propiedades físicoquímicas del suelo la concentración total de cobre, níquel, zinc y plomo en suelos cultivados con maíz y la concentración de níquel y zinc en suelos cultivados con alfalfa no se pudieron ajustar a modelos lineales con relación al tiempo de riego.

- La concentración de cadmio total en suelo se ha ido incrementando con relación al tiempo de riego para los dos cultivos. En parcelas de alfalfa el cobre y plomo también han tenido este mismo incremento pero no muy bien definido debido a que en la zona de 27 tiene alto contenido de éstos elementos.
- Las concentraciones de cadmio y zinc total en los suelos muestreados fueron superiores a los valores considerados como normales por Alloway y Adriano.
- La concentración de elementos traza extractables no tiene tendencia con relación al tiempo en suelos cultivados con maíz, debido a que el contenido entre las parcelas de 27 y 102 años fue muy variable, sin embargo en los suelos cultivados con alfalfa hay tendencia a aumentar la concentración de disponibilidad con relación al tiempo desde los 35 a 102 años en todos los elementos estudiados.
- Las concentraciones de cobre y zinc extractable en los suelos muestreados fueron más altas de las consideradas normales por Ankerman y Large.
- Los factores pH, contenido de arcillas, materia orgánica y la capacidad de intercambio catiónico intervienen en la disponibilidad de elementos traza, así como su concentración disponible en el suelo.
- Se aprecia una tendencia no muy bien definida a aumentar la concentración de cobre, níquel y plomo en plantas de maíz, así como zinc, níquel y cadmio en plantas de alfalfa con relación al tiempo de riego.
- La concentración de níquel y plomo en plantas de maíz y en alfalfa se ha incrementado con relación al tiempo de riego.
- En plantas de maíz y alfalfa se encontraron concentraciones de níquel y plomo más altas de las normales.
- De acuerdo a los análisis de la varianza los datos presentaron bajos niveles de variación y altos coeficientes de correlación, esto es, el tiempo es un factor que influye en la acumulación de elementos traza en especial Zn y Ni extractable y Ni y Pb en material vegetal.
- Las plantas de maíz y alfalfa son bioacumuladoras de níquel y plomo; las plantas de maíz también son de zinc.
- Se aprecia una alta correlación entre las concentraciones de cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio extractable en los dos cultivos.

2.9 BIBLIOGRAFÍA

- Abollino, O., M. Aceto, M. Malandrino, E. Mentaste, C. Sarzanini and R. Barberis. 2002. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemosmetric investigation of pollutant profiles. *Environ. Pollut.* 119:177-93.
- Adriano, D. C., 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York.
- Adriano, C. D., 2001. Trace elements in terrestrial environments. Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals. Springer-Verlag.
- Aguilar, S. A. 1988. Método de análisis de suelos. Manual de análisis de suelos, Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo A.C. Chapingo, México.
- Ahumada, I., J. Mendoza, E. Navarrete and L. Ascar. 1999. Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater. *Commun. Soil. Sci. Anal.* 30:1507-1519.
- Albert, A. L. 1990. Curso básico de toxicología ambiental. Limusa. México.
- Alloway, B. J. 1990. Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow. U.K.
- Alloway, B. J., 1995. Heavy metals in soils. Chapman and Hall.
- Ankerman D. and R. Large. 1978. Soil and plant analysis. A. and L. Agricultural laboratories., Inc. Memphis Tennessee.
- Baker, A. J. M. 1981. Accumulators and excluders: strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant. Nutr.* 3:643-654.
- Baker A.J.M. and Whiting S.N. 2002. In search of the Holy Grail a further step in understanding metal hyperaccumulation. *New Phytol.* 155:1-4
- Barceló, J. and C. Poschenrieder. 2003. Phytoremediation: principles and perspectives. *Contributions to Science* 2: 333-344. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona.
- Batey, T., M. S. Chessner and I. R. Willet. 1974. Sulphuric perchloric acid digestion of plant material for nitrogen determination. *Anal. Chem. Acta.* 69:489-487.
- Bergmann, W. 1993. Ernährungsstörungen bei Kulturpflanzen. Gustav Fischer Verlag, Jena, Alemania.
- Bohn, H.L., B.L. McNeal, and G.A. OConnor. 1985. Soil Chemistry. 2nd edition. Wiley, New York.
- Bohn, L. H., L. B. McNeal y G. A. O'Connor, 1993. Química del suelo. Limusa. México.
- Bowen, H.J.M. Trace Elements in Biochemistry. Academic Press, 2nd edition, New York.

- Brady, N.C. and R.R. Weil. 2008. The nature and properties of soil. Pearson Prentice Hall. Upper Saddle River, New Jersey, USA.
- Cajuste, L. J., R. G. Carrillo, G. E. Cota and R. J. Laird. 1991. The distribution of metals from wastewater in the Mexican Valley of Mezquital. *Water Air Soil Poll.* 57:763-771
- Cajuste, L. J., A. A. Vasquez, B. S. Siebe, G. G. Alcantar y L. M. de la Isla de Bauer. 1996. Niquel, cadmio y plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, Mexico. *Agrociencia*, 35:267-274.
- Carrillo G.R. and L.J. Cajuste. 1992. Heavy metals in soils and alfalfa (*Medicago sativa* L.) irrigated with three sources of wastewater *J. Environ. Sci. Health.* 27:1771-1783.
- Carrillo G.R., L.J. Cajuste y H.L. Hernández. 1992. Acumulación de metales pesados en un suelo regado con aguas residuales. *Terra* 10:166-173.
- Carrillo, G. R. and L. J. Cajuste. 1995. Behavior of trace metals in soils of Hidalgo, Mexico. *J. Environ. Sci. Health.* 30:142-155.
- Carrillo-González R., J. Cruz-Díaz y L. J. Cajuste. 2003. Interacción Zn-Cd en el suelo y maíz. *Terra* 21:31-40.
- Cepeda, D.J.M. 1991. Química de suelos. Trillas. México.
- Chang, A. C., T. C. Granato and A. L. Page. 1992. A methodology for establishing phytotoxicity. Criteria for chromium, copper, nickel and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges. *J. Environ. Qual.* 21:521-536.
- Chapman, H.D. 1965. Cation exchange capacity pp. 89-901. *In*: C.A. Black (ed), *Methods of soil analysis Part 2.* Agronomy 9 American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, USA.
- Cifuentes, B. E. H., G. P. Ruiz, S. Bennett, M. Quigley, A. Peasey y H. A. Romero. 1993. Problemas de salud asociados al riego agrícola con agua residual en México. *SSA Méx.* 35:614-619.
- Comisión Nacional del Agua (CNA). 1991 Características generales del DR03 Tula y 100 Alfajayucan.
- Comisión Nacional del Agua (CNA). 1993. Aprovechamiento de aguas residuales en la agricultura. Situación actual en México.
- Corinne, P. R., Z. J. Fang and S. P. McGrath. 2006. Phytotoxicity of nickel in a range of European soils: Influence of soil properties, Ni solubility and speciation. *Environ. Pollut.* 145:596-605.
- Cottenie A. 1980. Los análisis de suelo y plantas como base para formular recomendaciones sobre fertilizantes. *Boletín de suelos de la FAO* 38/2. Roma, Italia.

- CSTPA, 1980. Handbook on reference methods for soil testing (Revised edition). Concil soil testing and plant analysis. Athens Georgia, USA.
- Day, P. 1965. Particle fractionation and particle size analysis. pp 565-566. *In*: Part 1 Black, C. A. (ed) Method of soil analysis. Am. Soc. Agron., Madison, Wisconsin, USA.
- Díaz, A. I., M. U. Larqué-Saavedra, G. Alcántar, A. Vázquez-Alarcón, F. V. González y R. Carrillo-González. 2001. Acumulaciones toxicas de níquel en el crecimiento y la nutrición del trigo. *Terra* 19:199-209.
- Díaz-Aguilar, I., M. U. Larqué-Saavedra, G. Alcántar-González, R. Carrillo-González y A. Vázquez-Alarcón. 2001. Alteración de algunos procesos fisiológicos en trigo por la adición de plomo. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 17:79-90.
- Doménech, X. 1997. Química del suelo. El impacto de los contaminantes. Miraguano.
- Duffus, H.J. 2002. Heavy metals – A meaningless Term. *Pure Appl Chem* 74:793-807.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1996. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges and soil.
- Espinosa V., J. Collado, J.M. Morales y J. Hernández, 2012. El gran reto del agua en la ciudad de México. Pasado, presente y perspectivas de solución para una de las ciudades mas complejas del mundo. Sistema de Aguas de la ciudad de México.
- Etchevers B. J. D., G. Espinoza y E. Riquelme, 1971. Manual de fertilidad y fertilizantes, 2da. Edición, Corregida. Universidad de Concepción, Facultad de Agronomía. Chillan, Chile.
- Fassbender W. H., 1982. Química de suelos, con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, San José Costa Rica.
- Fassbender W. H. y E. Bornemisza, 1987. Química de suelos, con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, San José Costa Rica.
- Flores, D. L., G. Blas, S. G. Hernández y M. R. Alcalá. 1997. Distribution and sequential extration of some heavy metals from soils irrigated with wastewater from Mexico City. *Water Air Soil Poll.* 98:105-117.
- Gadd, G. M. 2000. Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization. *Curr. Opin. Biotechnol* 11:271-279.
- Galán, E. 2000. The role of clay minerals in removing and immobilizing heavy metals from contaminated soils. 1:351-361. *In*: Proceedings of the 1st Latin American Clay Conference, C. Gomes ed. Funchal.

- García, C. N. E., H. A. Ibáñez, C. A. Vallejo. 1997. Uso de aguas residuales para riego. Problemática del Valle del Mezquital. UNAM.
- Girón, T. M. A. 2008. Evaluación de la posible contaminación del suelo y agua subterránea con elementos pesados con el uso de vinazas en el cultivo de azúcar. Tesis, Universidad Politécnica de Cataluña. España.
- González-Flores, E., M.A. Tornero-Campante, E. Sandoval-Castro, A. Pérez-Magaña y A. J. Gordillo-Martínez. 2011. Biodisponibilidad y fraccionamiento de metales pesados en suelos agrícolas enmendados con biosólidos de origen municipal. *Int. Contam. Ambie.* 27: 291-301.
- Hernández-Silva, G. y L. Flores-Delgadillo, M. Maples-Vermeersch, J. G. Solorio-Munguía, J. R. Alcalá-Martínez. 1994. Riesgo de acumulación de Cd, Pb, Cr y Co en tres series de suelos del DR03, estado de Hidalgo, México. *Rev. mex. cienc. geol.* 11:53-61.
- Herrera, T. C. 1989. Nuevas tecnologías y alternativas para el manejo de aguas residuales pp. 55-68. *In: Quadri de la Torre G. Aguas residuales de la zona metropolitana de la ciudad de México: impactos y perspectivas.* Fundación Friedrich Ebert. México
- Hettiarchchi, G. M. and M. G. Pierzynski. 2002. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: Influence of plant growth. *J. Environ. Qual.* 31:564-573.
- INEGI, 1994. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, Sistemas de Cuencas Nacionales de México.
- Jackson, M. L. 1964. Análisis químicos suelos. Traducción al español por J. Beltrán M. Omega, Barcelona, España.
- Jones, B.J. and B. Wolf, 1984. Manual Soil Testing Procedure using modified (Wolf). Morgan Extracting Reagent. Benton Laboratories INC, Athens Georgia, USA.
- Jones, B. J. and V. W. Case. 1990. Sampling handling and analysis plant tissue samples. pp. 398-42. *In: R.L. Westerman (ed). Soil testing and plant analysis.* 3er ed. Soil Science Society of American, Madison, Wisconsin, USA.
- Jones B., J.Jr., B. Wolf and H.A. Mills, 1991. Plant analysis handbook. A practical sampling, preparation, analysis and interpretation guide. Micro-macro publishing Inc. USA.
- Kabata Pendias, A. y H. Pendias. 1986. Trace elements in soils and plants. CRC Press. Boca Raton, Florida, USA.
- Kabata-Pendias A. and H. Pendias. 1992. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Kabata-Pendias A. and H. Pendias. 2000. Trace elements in soils and plants Third. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.

- Kabata-Pendias, A. and A. Pendias, 2008. Trace elements in soils and plants. 2nd edition. CRC Press.
- Landis, W. G and Yu M. 2003. Introduction to environmental toxicology: Impacts of chemicals upon ecological systems. Florida: Lewis Publishers.
- Landon, J. R., 1984. Booker tropical Soil Manual. Booker Agriculture International Limited, Londres, Inglaterra.
- Larenas, B. N.N. 2010. Determinación de la concentración de metales pesados en agua, suelo y cultivos regados con agua de la Presa Manuel Ávila Camacho. Tesis de Maestría Ciencias. Colegio de Postgraduados. Puebla, Puebla.
- Lindsay, W. L. and W. A. Norvell. 1978. Development of a DTPA Soil Test for zinc, iron, manganese, and copper. J. Soil Sci. Soc. Am. 42:421-428.
- López A. M., y J. M. Grau. 2005. Metales pesados, materia orgánica y otros parámetros de la capa superficial de los suelos agrícolas y de los pastos de la España peninsular. II Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria. Madrid, España.
- Lucho-Constantino., C. A., F. Prieto-García, L. M. Del Razo, R. Rodríguez-Vázquez, H. M. Poggi-Varaldo. 2005. Chemical fractionation of boron and heavy metals in soils irrigated with wastewater in central México. Agr. Ecosyst. Environ108:57-71.
- Manahan, E. S. 1994, Environmental Chemistry, Lewis Publishers, CRC Press. Boca Raton, Florida, USA.
- Mará, D. y S. Cairncross. 1990. Directrices para el uso sin riesgo de aguas residuales y excretas en agricultura y acuicultura. España.
- Marschner H. 1995. Mineral nutrition in higher plants. Institute of Plant Nutrition, University of Hohenheim Germany, Academic Press. Harcourt Brace and Company.
- Martin W. C. 2000. Heavy Metals Trends in Floodplain Sediments and Valley Fill. Catena 39:53-68.
- Mendoza, H. 1981. An evaluation of the use of Mexico city wastewater on the irrigation of crops. Water reuse symposium II. Washington D.C. August 23-28.
- Mendoza, M. M., 1981. Land treatment: a viable solution for management of wastewater in the metropolitan area of the valley of Mexico pp.163-194 *In*: D'Itri, Frank M, Martínez J. Aguirre, and Lámbarri M. Athié. (ed). Municipal Wastewater in Agriculture Academic Press, New York.
- Miller, W. P. 1994. Environmental considerations in land application of byproduct gypsum. pp. 183-208 *In*: D. Carlan (Ed.) Agricultural Utilization of Urban and Industrial By-products. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, USA.

- Moreno D. R. 1978. Clasificación de pH del suelo, contenido de sales y nutrimentos asimilables. INIA-SARH, México, D.F.
- Navarro, B. S. y G. C. Navarro. 2000. Química agrícola. Ediciones Mundi-Prensa, Barcelona, España.
- Navarro B. S. y G. G. Navarro. 2003. Química agrícola. El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. Mundi-Prensa. Madrid, España.
- Neri, R. E. 2008. Efectos Ambientales en la agricultura por el uso de aguas residuales del canal de Chilhuacán, Atlixco, Puebla. Tesis de Maestro en Ciencias. Colegio de Postgraduados. Puebla, Mexico.
- Olayunka, I. N., 2008. Contaminant source as factor of soil heavy metals toxicity and bioavailability to plants. *Environ Res. J.* 2:322-326.
- Olsen, S. R. and L. A. Dean. 1965. Phosphorus pp. 1035-1049. *In*: C.A. Black (ed), *Methods of soil analysis Part 2. Agronomy 9 American Society of Agronomy.* Madison, Wisconsin, USA.
- Peña de Paz, F.J. 1997. Límites del riego agrícola con aguas negras en el Valle del Mezquital. Tesis de Maestría, Universidad Iberoamericana, México, D.F.
- Pérez-Olvera M. A., R. García-Mateos, A. Vázquez-Alarcón, T. Colinas-León, M. Pérez-Grajales, H. Navarro-Garza. 2008. Concentración de Pb, Cd, Ni y Zn en suelos contaminados y su transferencia a la pella de brócoli. *Terra.* 3:215-225.
- Pierce, F.J., P. Nowak. 1999. *Advance in Agronomy: Aspects of precision agriculture.* Academic Press.
- Pierzynski, G. M. and A.P. Schwab. 1993. Bioavailability of zinc, cadmium and lead in a metal-contaminated alluvial soil. *J. Environ. Qual.* 22:247-254.
- Pierzynski, G. M., J. L. Schnoor, M. K. Banks, J. Tracy, L. Licht, and L. E Erickson, 1994. Vegetative remediation at superfund sites. pp. 46-69. *In*: *Issues in Environmental Sciences and Technology, Volume 1, Mining and Its Environmental Impact.* R. E. Hester and R. M. Harrison (Ed) Royal Society of Chemistry, Cambridge UK.
- Porta C.J., López-Acevedo R.H., y Grijal F. 1990. Edafología: para la agricultura y el medio ambiente. Mundi-Prensa. España.
- Porta C. J., M. R. López-Acevedo y C. L. Roquero. 2003. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Ediciones Mundi-Prensa. Tercera edición. México.
- Porta C. J., M. R. López-Acevedo y R. M. Poch Claret. 2008. Introducción a la Edafología uso y protección del suelo. Ediciones Mundi-Prensa. México.

- Prieto, M.J., C. R. González, A. G. Román y F. G. Prieto, 2009. Contaminación y Fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelo y agua. *Trop. Subtrop. Agroecosyst.* 10:29-44.
- Prieto-García F., C. A. Lucho-Constantino, H. Poggi-Valardo, M. Álvarez-Suárez, E. Barrado-Esteban 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 Sum* 14:69-80.
- Puga S., M. Sosa, T. Lebgue, C. Quintana y A. Campos, 2006. Contaminación por metales pesados en suelo provocada por la industria minera. *Ecología Aplicada* 5:149-155.
- Quadri de la Torre G. 1989. Aguas residuales de la zona metropolitana de la ciudad de México: impactos y perspectivas. Fundación Friedrich Ebert. México.
- Reeve R.N. 1994, *Environmental Analysis*, ACOL, John Wiley and Sons, Chichester, UK.
- Richards L.A. 1973. Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Departamento de Agricultura de los Estados Unidos de América. Limusa, México, D.F.
- Rodríguez, O. J. C., H. F. Rodríguez, G. R. de Lira, J. M. de la Cerda y J. L. M. Lara. 2006. Capacidad de seis especies vegetales para acumular plomo en suelos contaminados. *Rev. Fitotec. Mex.* 29:239-245.
- Romero, H. G., F. N. Bonilla Flores, D. Flores, M. C. Cabrera, G.J. Hernández y H. G. Silva. 1995. Estimación de metales pesados en aguas negras de riego y su efecto contaminante en suelos y plantas de lechuga. In: Memoria de XXVI Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo. Tamaulipas, Mexico.
- Ross, S. M. 1994. Sources and forms of potentially toxic metals in soil-plant systems. pp. 3-26 *In: S.M.E. Ross, (ed) Toxic Metals in Soil-plant Systems.* John Wiley and Sons, England. UK
- Rubio, B., L. Gago, F. Vilas, M. Nombela, S. García-Gil, I. Alejo y O. Pazos. 1996. Interpretación de tendencias históricas de contaminación por metales pesados en testigos de sedimentos de la Ría de Pontevedra. *Thalassas* 12:137-152.
- Rubio, R y A. M. Ure, 1993. Approaches to sampling and sample pretreatments for metal speciation in soils and sediments. *Int. J. Environ. An. Ch.* 51:205-217.
- Rulkens, W. H., J.T.C. Grotenhuis, and R. Tichy. 1995. Methods of cleaning contaminated soils and sediments. pp. 151–190 *In: Salomons W, Forstner U, Mader P, (Ed) Heavy metals.* Berlin: Springer
- Ryan A. J. and R. L. Chaney. 1994. Development of land application of municipal sewage sludge: Risk assessment. 15^{avo} Congreso Mundial de la Ciencia del suelo. Vol. 3a. Comisión II. Acapulco, México.

- SARH. Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, 1980. Boletín Hidrológico No.45, Región Hidrológica No. 26 Informe parcial de la Cuenca del río Tula. Subsecretaría de Planeación.
- Sauquillo, A., A. Rigol and G. Rauret. 2003. Overview of the use of leaching extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends Anal. Chem.* 22:152-159.
- Sauve, S., W. Henderson and H. E. Allen. 2000. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34:1125-1131.
- Scott, C. A., I. N. Faruqui and S. L. Raschid. 2002. Wastewater use in irrigated agriculture: Management challenges in developing countries *journal of FAO.* 144:11-12.
- Seoáñez, C. M. 1999a. Contaminación del suelo: Estudios, tratamiento y gestion. Mundi Prensa. Barcelona.
- Seoáñez C. M. 1999b. Aguas residuales urbanas. Tratamientos naturales de bajo costo y aprovechamiento. Mundi Prensa. España.
- Siebe, Ch. 1994. Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el Distrito de Riego 03, Tula, Hidalgo, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 10:15-21.
- Siebe, Ch. 1995. Heavy metal availability to plants in soils irrigated with wastewater form Mexico City. *Wat Sci. Tech.* 32:29-34.
- Siebe, Ch. and E. Cifuentes. 1995. Environmental impact of wastewater irrigation in central Mexico: An overview. *Int. J. Environ. Heath Res.* 5:161-173.
- Silva, S. S. 1989. Aguas negras y procesos sociales en el Valle del Mezquital, Hgo. pp. 103-130 *In: Quadri de la Torre G. Aguas residuales de la zona metropolitana de la ciudad de México: impactos y perspectivas.* Fundación Friedrich Ebert. México
- SRH, 1976. Estudio ecológico complementario del distrito de riego núm. 03, de Tula, Hgo., México, D.F. Subsecretaria de Recursos Hidráulicos, Subsecretaria de planeación, Dirección general de estudios, Dirección de Agrología, serie de estudios, publicación No. 10.
- Stahl, R. S. and James R. B. 1991. Zinc sorption by B horizon soils a function of pH. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 55:1529-1597.
- Teh Fu Yen. 2005, *Environmental chemistry: Chemistry of major environmental cycles*, Imperial College Press.

- Torres K. C. and M. L. Johnson. 2001. Bioaccumulation of metals in plants, arthropods and mice at a seasonal wetland. *Environ. Toxicol. Chem.* 20:2617-2626.
- Vázquez, A. A. 1999. Evaluación del riesgo a la contaminación con metales pesados, en la región del Valle del Mezquital, Hidalgo. Tesis de Doctor en Ciencias. Colegio de Postgraduados. Montecillos, México.
- Vázquez, A. A. y N. A. Bautista, 1993. Guía para interpretar el análisis químico de suelo y agua. Universidad Autónoma Chapingo, México.
- Vázquez-Alarcón A., L. Justin-Cajuste, C. Siebe-Grabach, G. Alcántar-González y M. L. De la Isla de Bauer. 2001. Cadmio, níquel y plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo, México. *Agrociencia* 35:267-274.
- Veliz, L. E., G. O. Llanes, L. F. Asela y M. V. Bataller. 2009. Reúso de aguas residuales domésticas para riego agrícola. Valoración crítica. *Revista CENIC Ciencias Biológicas* 40:35-44.
- Viets, F.G. and W. L. Lindsay. 1973. Testing soils for zinc, copper, manganese and iron in soil testing and plant analysis. Walsh and Beaton. SSSA. Madison, Wisconsin, USA.
- Vig, K., M. Megharaj, N. Sethunathan and R. Naidu. 2003. Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review. *Adv. Environ. Res.* 8:121-135.
- Walkley, A. 1947. A critical examination of rapid method for determination organic carbon in soil: Effect of variation in digestion conditions and inorganic soil constituents. *Soil. Sci.* 63:251-264
- WHO. 1992. Arsenic and arsenic compounds. *Environmental Health Criteria* 224.
- Williamson A. M. and Teo R. K. 1986. Neurobehavioral effects of occupational exposure to lead. *Brit J. Ind. Med.* 43:374-380.
- Winpenny, J., I. Heinz, S. Koo-Oshima. 2013. Reutilización del agua en la agricultura: ¿Beneficios para todos? Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, Roma.
- Wuertz, S. and M. Mergeay. 1997. The impact of heavy on soils microbial communities and their activities. Pp 607-642 In: Van EJ, J.T. Trevors and E. Wellington (eds). *Modern Soil Microbiology*, Marcel Dekker Inc. New York, USA.

CAPITULO 3. FRACCIONAMIENTO DE ELEMENTOS TRAZA

RESUMEN

Con la finalidad de analizar la concentración de cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio en las fracciones del suelo, se seleccionaron tres muestras de suelo cultivado con maíz y tres muestras de suelos cultivados con alfalfa con características físicoquímicas similares con diferente tiempo de riego, en un periodo corto de 27 a 35 años y con un periodo largo de 35 a 102 años. Se realizó el fraccionamiento en seis muestras de suelo, donde se analizaron las fracciones intercambiable, sorbida, orgánica, carbonatos y residual, utilizando el método de Sposito. El zinc, níquel, plomo y cadmio se encontraron en mayor porcentaje en las fracciones estables (carbonatos y residual) y el cobre se encuentra distribuido en mayor proporción en las fracciones orgánica, carbonatos y residual.

3.1 INTRODUCCION

El contenido total de elementos traza en suelos, expresa el grado de contaminación del mismo, sin embargo, el fraccionamiento en el suelo permite estudiar la biodisponibilidad y lixiviación potencial de elementos traza. La extracción secuencial o fraccionamiento es la técnica más utilizada, para determinar el grado de asociación de los elementos traza con componentes sólidos presentes en el suelo (Ritchie y Sposito 1995). El contenido total de elementos traza se encuentra repartido en distintas fracciones o formas químicas, los elementos pueden ser retenidos en los suelos, por mecanismos de adsorción sobre minerales de arcilla, sobre oxihidróxidos metálicos y materia orgánica. La extracción química secuencial se aplica con el objetivo de determinar la especiación de los elementos traza en suelos, sedimentos o rocas, información que no se puede conseguir a partir únicamente de un análisis químico convencional. Las fracciones que se diferencian en los sólidos mediante esta metodología son: intercambiable, asociada a carbonatos, óxidos Fe y Mn, materia orgánica y fracción residual. Los distintos protocolos existentes difieren en los reactivos empleados y condiciones experimentales.

Poco se sabe de la acumulación y distribución de elementos traza en las distintas fracciones del suelo en función del tiempo de riego con aguas residuales. Incluso se ha argumentado que los elementos se precipitan y no están disponibles para las plantas. Es por eso, que en esta investigación se realizó el fraccionamiento con el propósito de conocer la distribución de los elementos traza (Cu, Zn, Pb, Ni y Cd) entre los componentes del suelo y la forma química en la cual se presentan (según esté disuelto, adsorbido, ligado o precipitado) con relación al tiempo de riego.

3.2 REVISION DE LITERATURA

3.2.1 La solución del suelo

Navarro y Navarro, (2003) menciona que el suelo en conjunto, se considera como un sistema disperso, constituido por tres fases (sólida, líquida y gaseosa) se pueden distinguir cuatro grandes componentes: materia mineral, materia orgánica, agua y aire, íntimamente ligados y mezclados entre sí, originando un medio ideal para el crecimiento de las plantas (Figura 11).

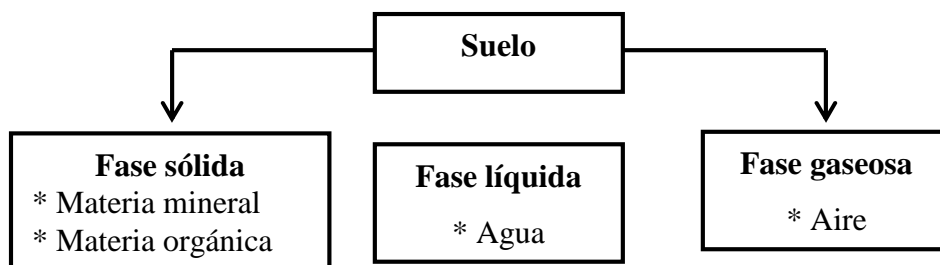


Figura 11. Fases del suelo

Los espacios libres que quedan entre los agregados y las partículas de la fase sólida del suelo están ocupados por las fases gaseosa y líquida del suelo. El aire y la solución del suelo guardan proporciones recíprocas y al aumentar la participación de una, disminuye la de la otra. El espacio de los poros depende directamente de su composición granulométrica, cuanto mayor sea la proporción de partículas de arena, mayores será el espacio libre entre agregados y el diámetro de los poros. En cambio a

mayor proporción de arcilla será menor el diámetro de los poros, pero el volumen total de éstos aumenta haciendo más livianos los suelos pesados.

El agua que penetra en el suelo, se divide en agua gravitacional y de retención, la primera pasa a formar parte del agua subterránea ya que la fuerza de retención es menor que la gravedad terrestre. El agua retenida se divide en capilaridad y de higroscópica; el agua higroscópica, también llamada de adsorción, rodea las partículas coloidales (materia orgánica y arcilla). La presencia de los diferentes minerales arcillosos influyen también sobre ésta, la cual es mayor en suelos montmorilloníticos que en los caoliníticos. El tipo de iones adsorbidos, que rodea al complejo de intercambio catiónico también influye sobre el agua higroscópica, siendo esta mayor para iones divalentes que para monovalentes, esta agua no es disponible para las plantas y para extraerla es necesario una presión de más de 2500 atmósferas o altas temperaturas.

El agua capilar llena los poros que se hacen entre los agregados y forma meniscos en la superficie de los mismos, esta es disponible para la planta, en química de suelos y nutrición vegetal es de interés la composición del agua del suelo o su contenido en diferentes elementos nutritivos, pues las plantas en crecimiento toman las sustancias nutritivas de la solución del suelo, su análisis informa la disponibilidad de nutrimentos. Los iones comúnmente presentes en la solución del suelo son H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , además se presentan en menores concentraciones Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , SiO_4^{2-} y otros.

Además de las propiedades químicas y físicas del suelo, como presencia y solubilidad de componentes inorgánicos, temperatura, presión y solubilidad de componentes orgánicos, temperatura, presión, contenido de CO_2 , la concentración de los elementos nutritivos varía con la presencia de plantas y microorganismos; la concentración de elementos nutritivos en la solución del suelo presenta grandes variaciones con las épocas del año y el desarrollo del cultivo.

Dentro de las formas de los microelementos en los suelos se pueden considerar las siguientes: estructural o relacionada a los minerales primarios y secundarios presentes en el suelo, precipitados en forma de óxidos e hidróxidos, especialmente en el caso de Fe y Mn, incorporados a la materia orgánica formando quelatos, adsorbidos en el complejo coloidal del suelo y solubles en la solución del suelo. En la Figura 12 se muestra que el suelo es una mezcla compleja de materiales inorgánicos (fracción mineral, formada principalmente de arcillas, limo y arena), materia orgánica, agua, aire y organismos vivos. (Sposito 1989, Miller 1994).

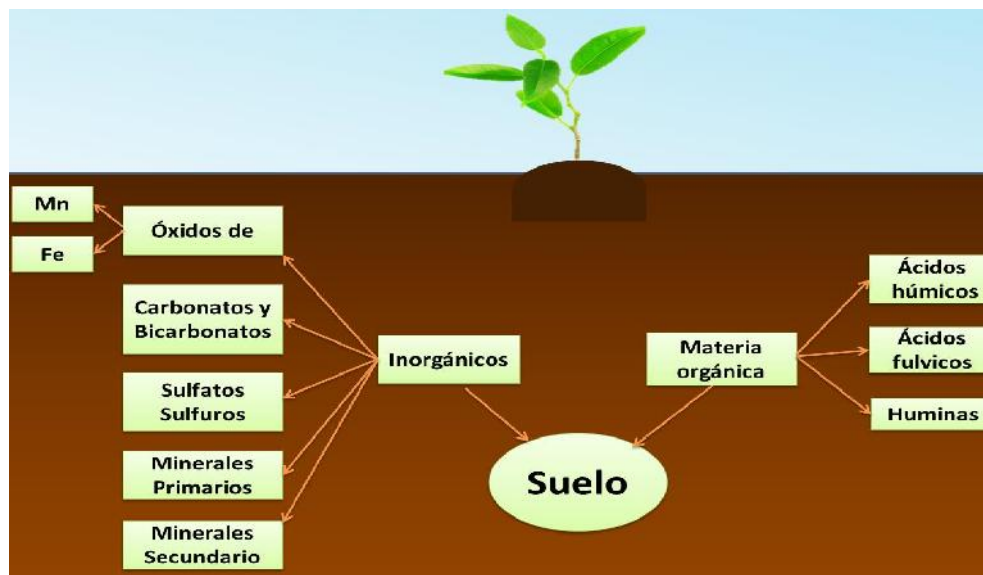


Figura 12. Componentes del suelo

A su vez los componentes de la materia orgánica del suelo se pueden subdividir en ácidos húmicos, fulvicos y huminas cuya afinidad por elementos traza depende de su composición y proporción de grupos funcionales (Senesi, 1992) lo que define la fuerza de atracción de los elementos traza. Los componentes inorgánicos que podemos encontrar en la fase mineral del suelo son minerales primarios, secundarios, óxidos, carbonatos, sulfuros, sulfatos, sales solubles entre otras. Los cuales interactúan de diferente forma y fuerza con los elementos traza. Las asociaciones o compuestos que se forman con los elementos traza determinan la actividad de los elementos en la solución y la facilidad con que éstos pasan a sus formas disponibles para las plantas, por esta razón la especiación y el fraccionamiento son puntos clave para entender la dinámica de los elementos en el suelo.

En forma natural el contenido de elementos traza en la solución del suelo es bastante pequeño y muchas veces esta por debajo de los límites de determinación de muchos métodos analíticos. Una gran parte de los elementos traza se encuentra de forma precipitada como óxidos e hidróxidos del suelo (Fassbender, 1986). La disponibilidad de cationes de elementos traza disminuye, por lo general, al aumentar el pH y el contenido de arcilla. Los iones tales como Ni, Zn, Hg y Pb reponen menos a cambios del pH (Ortega, 1981)

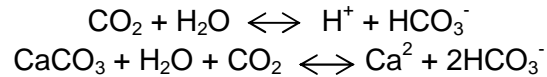
3.2.2 Componentes inorgánicos

Los componentes minerales constituyen la mayor parte de la estructura de un suelo. En orden de abundancia, los elementos comúnmente encontrados en los minerales son: O>S>Al> Fe>C>Ca>K>Na>Mg>Ti. Los minerales se dividen en primarios y secundarios; los primeros se encuentran constituidos principalmente por O y Si y forman silicatos de estructuras Si-O (grava y arena). Los minerales secundarios, provenientes de procesos de disolución y precipitación, son de suma importancia debido a su superficie de reacción, ya que sirven como depósitos de agua, nutrientes y materia orgánica, lo que le confiere la parte activa de un suelo (arcillas) (Volke, *et al.*, 2005).

Los componentes inorgánicos del suelo presentan estructura cristalina definida, conocidos como minerales. En la mayoría de los suelos, la arena y la fracción limosa consiste principalmente de minerales primarios. En los suelos, los minerales primarios más abundantes son: cuarzo (SiO_2) y los feldspatos (MAISi_3O_8), en donde M representa las combinaciones de los cationes Na^+ , K^+ y Ca^{++} . Los minerales de la fracción arcillosa son de tipo secundario, se han formado de reacciones a baja temperatura y han sido originarios de rocas sedimentarias a través del intemperismo. Los minerales secundarios más comunes son los carbonatos y sulfuros, minerales interstratificados o laminares y varios óxidos (Ortega, 1981)

Las arcillas en suelos de ambientes semiáridos y áridos son: esmectictitas, ilitas, vermiculitas y cloritas (minerales 2:1) y caolinitas (1:1), así como los minerales: calcita,

dolomita y yeso. Las rocas carbonatadas, tales como las calizas y dolomitas, son el material parental de muchos suelos, bajo climas áridos y semiáridos, caracterizados por régimen hídrico no percolante, el carbonato de calcio (CaCO_3) y en menor medida la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). La meteorización de la calcita tiene lugar por su disolución en agua que contenga CO_2 , su solubilidad en agua pura es de 5 a 6 mg L^{-1} . La disolución es mayor en agua que contenga anhídrico carbonico.



La respiración de las raíces y de la biota edáfica producen CO_2 , que favorecen la disolución de los carbonatos. El mismo equilibrio amortigua las variaciones de pH, de manera que en suelos con carbonato cálcico, el pH estará tamponado a valores de 7.5 a 8.5 que es el pK de la reacción de la solución (Porta *et al.*, 2008). Los coloides residuales de los suelos están enriquecidos con hidróxidos y óxidos de Al, Fe, Mn y Ti; tienen un amplio rango en el grado de organización que va desde formas cristalinas hasta formas totalmente amorfas (Ortega, 1981)

3.2.3 Materia orgánica

Agrupar a todos los constituyentes orgánicos del suelo (raíces, microorganismos vivos, restos muertos) en diferente grado de descomposición, esta formada por C, H, O, N y en menor proporción por S, P, B, Fe, Mo, se incorpora al suelo en los horizontes A,O,H (Navarro y Navarro, 2003).

Se denomina materia orgánica fresca a la materia poco alterada, antes de que se convierta en humus, está es constituida por restos de plantas y animales: biomasa vegetal muerta procedente de la parte aérea de la vegetación (hojas, ramas y residuos de cosecha), raíces finas, biomasa microbiana, microfauna, excrementos, secreciones y excreciones solubles. No se encuentra unida a la fracción mineral, por lo que puede ser separada por métodos físicos (Porta *et al.*, 2003).

La fracción coloidal o humus, está formada por sustancias orgánicas fuertemente descompuestas. Sus constituyentes son el resultado de la alteración microbiana (con características químicas reconocibles) y otros de la reorganización en moléculas complejas (humus) que ha perdido las características químicas de sus precursores, tiene carga eléctrica negativa, es la fracción más reactiva por su elevada superficie específica, constituye entre 60 a 80% de la materia orgánica total del suelo. Presenta una elevada resistencia a la degradación, por su naturaleza recalcitrante de sus componentes y su unión con las arcillas para formar agregados (Porta *et al.*, 2003).

3.2.3.1 Funciones de la materia orgánica (Porta *et al.*, 2003)

Influye en las propiedades físicas (tamaño de poros, estabilidad de la estructura, densidad aparente, movimiento del agua, entre otras); participa en la formación de agregados y estabilidad de la estructura, porosidad, aireación, almacenamiento de agua (puede almacenar unas cinco veces más agua en peso que los minerales de arcilla); la estabilidad de los agregados de la superficie hace que disminuya el riesgo de sellado y encostramiento superficial, mejora la infiltración por lo que disminuye el riesgo de erosión.

Dentro de las propiedades químicas, tiene carácter anfótero, aporta carga eléctrica negativa, lo que permite interactuar con cationes presentes en la solución del suelo, esta propiedad permite el almacenamiento temporal de nutrientes en una forma fácilmente disponible para las plantas, también amortigua los cambios de pH en el suelo e interviene en la formación de complejos órgano-minerales. Por sus propiedades anfóteras puede retener iones positivos o negativos dependiendo del pH. Participa como aportador de nutrientes a las plantas o modificando la disponibilidad de varios elementos.

Por sus propiedades biológicas, la materia orgánica constituye una fuente de energía metabólica para los microorganismos y fauna del suelo al mineralizarse, se liberan macronutrientes para las plantas: N, P y S, así como micronutrientes, mientras que al biodegradarse, puede liberar vitaminas y aminoácidos.

3.2.3.2 Los factores que influyen en el contenido de materia orgánica según Porta *et al.* (2008) son:

Clima: la precipitación hace que la materia orgánica del suelo (MOS) aumente, mientras que la temperatura favorece la descomposición.

Vegetación: determina la cantidad de MOS aportada anualmente por la cubierta vegetal; las gramíneas y aquellas plantas con sistemas radiculares densos proporcionan mayor cantidad de materia orgánica al suelo.

Estructura: constituye a la aireación y favorece la penetración de las raíces, crea micrositios en los que la MOS permanece inaccesible a la acción de los microorganismos.

Organismos: los microorganismos y fauna intervienen en la descomposición. La fauna provoca bioturbación, con lo que favorece la mezcla y estructuración.

Relieve: determinadas posiciones del paisaje son zonas de pérdida de MOS por erosión y otras de aporte (llanuras aluviales, pies de laderas, entre otras).

Drenaje: en un mal drenaje, la MOS se descompone mal y tiende a acumularse en suelos mal aireados, en aquellos que están permanentemente saturados de agua se forma un suelo orgánico (Histosol)

Textura: los suelos arenosos tienen menor contenido de materia orgánica que los arcillosos.

Mineralogía de las arcillas: el contenido de materia orgánica es más alto en suelos arcillosos con arcilla 2:1 que los arenosos. Las arcillas interactúan con la MO y forman el complejo organomineral.

Manejo: cada cultivo cambia las condiciones ecológicas del suelo; como aportación de residuos de cosecha, así como las prácticas agrícolas que se apliquen (enmiendas, agricultura de conservación y riego).

3.2.4 Sistema depurador de los suelos

El suelo actúa en general como una barrera protectora, filtra, descompone, neutraliza o almacena contaminantes y reduce en gran parte su biodisponibilidad. Esta capacidad depuradora depende de los contenidos de materia orgánica, carbonatos, oxihidróxidos

de hierro y manganeso, proporción y tipo de minerales de la arcilla, capacidad de cambio catiónico, pH, textura, permeabilidad y actividad microbiana. Para cada situación, el poder depurador de un suelo tiene un límite, cuando se superan esos límites para una o varias sustancias, el suelo deja de funcionar como depurador y es fuente de contaminantes (García y Dorronsoro, 2005). El poder filtrante de un suelo representa la capacidad que tiene para controlar los efectos negativos de los contaminantes y volverlos inocuos o inactivos.

Para los suelos agrícolas se ha definido la denominada “capacidad de carga para elementos traza” que depende de las propiedades del suelo, tipo de contaminación, organismos indicadores de toxicidad y otros parámetros ambientales. Los procesos amortiguadores de los suelos se llevan a cabo por neutralización, degradación biótica o abiótica, precipitación, disolución, oxidación-reducción, formación de complejos orgánicos o insolubilización. La cantidad máxima admisible de un contaminante, biodisponible en cantidades que pueden ser tóxicas, se llama carga crítica y marca el umbral de toxicidad (Cheng *et al.*, 2001).

3.2.5 Comportamiento de los elementos traza en el suelo

Los elementos traza pueden abandonar un suelo por volatilización, disolución, lixiviado o erosión y pasar a los organismos cuando son disponibles, lo que normalmente ocurre cuando se encuentran en forma soluble o intercambiable. Cuando un elemento queda libre y pasa a solución en un suelo se llama disponibilidad. La biodisponibilidad es la proporción en que se encuentra un elemento o compuesto listo para ser capturado por un organismo (ingerido o absorbido) (Newman y Jagoe, 1996). La biodisponibilidad de un elemento está en función de:

- a) La concentración del elemento
- b) La forma química y física en la que se encuentra en el medio
- c) La capacidad de los organismos para absorberlo o ingerirlo.
- d) La presencia de iones o moléculas que puedan afectar la absorción
- e) La accesibilidad a las raíces.

En el suelo, los elementos traza, pueden estar presentes como iones libres o disponibles, sales solubles o bien, compuestos insolubles o parcialmente soluble como óxidos, carbonatos e hidróxidos (Alloway, 1995). La composición mineral del suelo tiene un gran efecto sobre los elementos. Cuando un elemento está precipitado, no se comportará igual que si esta en forma de carbonato, sulfato o fosfato. Tampoco será lo mismo si se encuentra formando parte de un sulfuro (relativamente oxidable y soluble) que de un silicato (prácticamente resistente en todos los medios).

Dentro de los elementos traza, se incluyen los oligoelementos que sirven como micronutrientes para los cultivos, en pequeñas cantidades y necesarios para que los organismos completen su ciclo vital, pero pasado cierto umbral se vuelven tóxicos, se encuentran el B, Co, Cu, Mo, Mn, Ni, Fe, Se y Zn. También hay elementos traza sin función biológica, cuya presencia en determinadas cantidades en seres vivos presentan anomalías en el funcionamiento de sus organismos y resultan altamente tóxicos, porque tienen la propiedad de acumularse en los organismos vivos, elementos como el As, Cd, Hg, Pb, Sb, Bi, Sn, Tl. Éstos elementos al incorporarse al suelo, en general pueden seguir cuatro vías diferentes (García y Dorronsoro, 2005).

- a. Volatilización: cambio de los elementos traza a formas químicas con alta presión de vapor (volátiles) y su posterior incorporación en la atmosfera.
- b. Retención en la suspensión edáfica: los elementos pueden disolverse en la solución del suelo o fijarse a arcillas o minerales por proceso de adsorción, floculación, formación de compuestos (complejación) y precipitación.
- c. Absorción: los elementos pueden absorberse por medio de las raíces por las plantas.
- d. Lixiviación: migración del elemento por acción del agua hacia mantos acuíferos a capas inferiores del perfil de suelo (Figura 13).

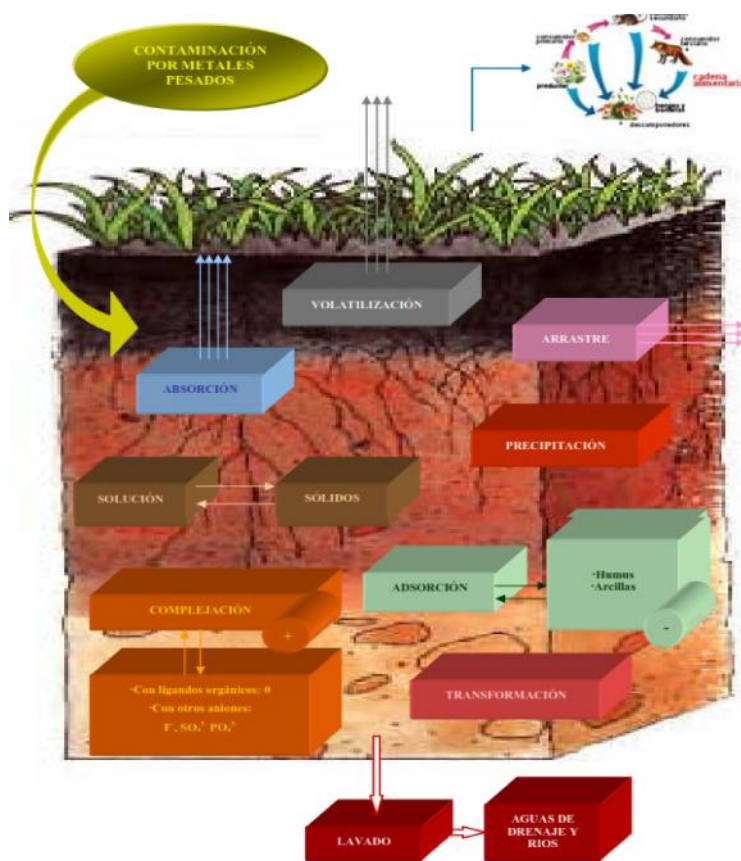


Figura 13. Vías de incorporación de elementos al suelo, Fuente: García y Dorronsoro, (2005).

Una vez en el suelo, los elementos traza pueden quedar retenidos en el mismo, pero también pueden ser movilizados en la solución del suelo mediante diferentes mecanismos biológicos y químicos (Pagnanelli *et al.*, 2004). Los elementos traza adicionados a los suelos se redistribuyen y reparten lentamente entre los componentes de la fase sólida del suelo, dicha redistribución se caracteriza por una rápida retención inicial y posteriores reacciones lentas, depende del elemento, propiedades del suelo, nivel de introducción y tiempo (Han *et al.*, 2003).

La movilidad de un elemento depende no sólo de su especiación química, sino de una serie de variables del suelo como pH, materia orgánica, carbonatos o minerales de la arcilla, no todos los cationes intercambiables están igualmente disponibles, sino que depende del mineral o minerales de los que están formando parte como complejo de

cambio (Adriano, 1986; Alloway, 1995; McBride, 1994; Sposito, 1989). En general, la movilidad de los elementos traza es muy baja, se acumulan en los primeros centímetros del suelo, siendo lixiviados a los horizontes inferiores en muy pequeñas cantidades. Por eso la presencia de altas concentraciones en el horizonte superior decrece drásticamente en profundidad cuando la contaminación es antrópica. La disponibilidad de un elemento depende de diferentes componentes del suelo, así como factores químicos, físicos y biológicos que influyen en la reactividad de esos componentes (He *et al.*, 1998; García y Dorronsoro, 2005).

En una pequeña proporción se pueden absorber e incorporar a organismos vivos (plantas y animales) por vía de otros elementos, a través del agua y aire como medios de translocación y dependiendo de su movilidad en dichos medios (Lucho *et al.*, 2005). Éstos elementos se acumulan en el organismo (bioacumulación) hasta varias veces la concentración del medio circundante. La bioacumulación significa aumento de la concentración de un elemento en un organismo vivo (Angelova *et al.*, 2004).

Al transcurrir el tiempo disminuye la disponibilidad de los elementos, ya que se van fijando en las posiciones de adsorción más fuertes. En general se considera que la movilidad de los elementos traza es muy baja, éstos se acumulan en los primeros centímetros del suelo, siendo lixiviados a los horizontes subsuperficiales en muy pequeñas cantidades. Ortega, (1981) mencionó que después de ser agregado un elemento traza al suelo disminuye su disponibilidad, debido a la difusión de los iones a sitios con mayor fuerza de sorción, incluyendo la incorporación de los iones dentro de los sólidos amorfos y cristalinos.

Para explicar el comportamiento de los elementos traza en los suelos y prevenir riesgos tóxicos potenciales se requiere la evaluación de la disponibilidad y movilidad de los mismos (Banat *et al.*, 2005). La toxicidad de los elementos depende no sólo de su concentración, sino también de su movilidad y reactividad con otros componentes del ecosistema (Abollino *et al.*, 2002).

El contenido total de elementos traza en suelos, expresa el grado de contaminación del mismo, sin embargo, el fraccionamiento de elementos en el suelo permite conocer la distribución de éstos elementos entre los componentes del suelo y la forma química en la cual se presentan. La extracción secuencial o fraccionamiento es la técnica más utilizada, para determinar el grado de asociación de los elementos traza con componentes sólidos presentes en el suelo (Ritchie y Sposito 1995). La finalidad que se persigue al aplicar una metodología de extracción química secuencial es determinar, con la mayor precisión posible, la distribución de los elementos traza existentes en una muestra sólida entre fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica.

3.2.6 Fraccionamiento de elementos

El contenido total de cada elemento se encuentra repartido en distintas fracciones o formas químicas. Los esquemas de extracción secuencial permiten evaluar la biodisponibilidad potencial de los elementos traza y su facilidad de incorporación a la cadena alimenticia. Las extracciones secuenciales proporcionan información semicuantitativa sobre la distribución de los elementos entre las fracciones geoquímicas existentes en sedimentos, suelos y residuos (Cappuyns *et al.*, 2007). Pueden ser útiles para conocer su distribución y predecir su comportamiento, lo cual incluye la solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad (Hettiarachi y Pierzynski, 2002; Covelo *et al.*, 2007).

La herramienta analítica más utilizada para evaluar experimentalmente la asociación y la distribución de los elementos traza en la fase sólida es el fraccionamiento químico basado en la aplicación de extracciones químicas selectivas. Estas extracciones pueden emplear uno o varios reactivos de forma secuencial. Los esquemas más usados derivan del procedimiento propuesto por Tessier (1979), de los cuales han surgido otros como el propuesto por Sposito, (1989).

Las diferentes fracciones, reactivos utilizados y tiempos establecidos en el método de Sposito se observan en la Figura 14. En el método de Sposito, las fracciones estudiadas se denominan:

- Fracción intercambiable (Fracción I)
- Fracción sorbida (Fracción II)
- Fracción orgánica (Fracción III)
- Fracción de carbonatos (Fracción IV)
- Fracción residual (Fracción V)

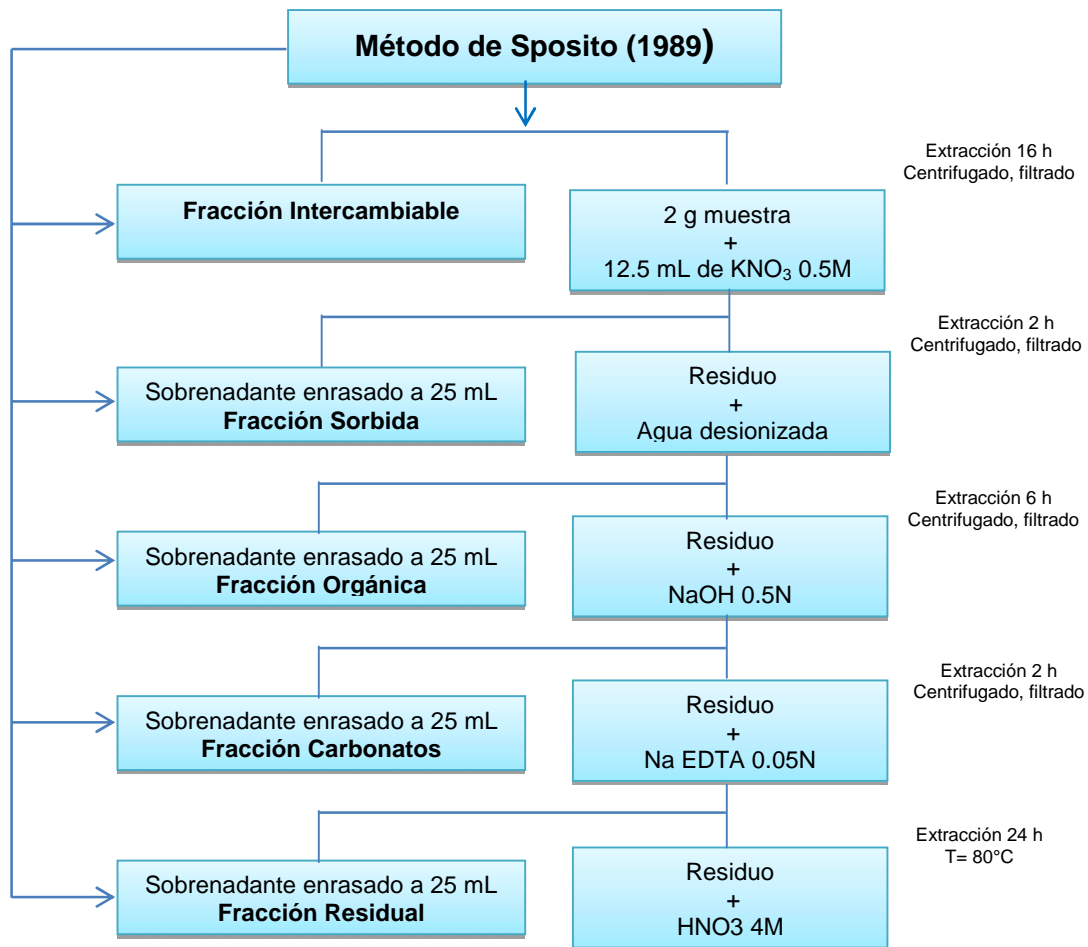


Figura 14. Método de Sposito para fraccionamiento en suelos.

3.2.6.1 Fracción intercambiabile. Esta fracción incluye elementos adsorbidos débilmente sobre superficies sólidas del suelo (arcillas, óxidos de Fe y Mn, materia orgánica) y que están retenidos por una interacción electrostática relativamente débil,

es decir están en forma de iones intercambiables, éstos elementos pueden ser liberados por un proceso de intercambio iónico. Los iones metálicos intercambiables son una medida de aquellos elementos traza que son liberados más fácilmente en la solución del suelo. Esta es la fracción con mayor biodisponibilidad, sin embargo, en suelos con pH mayor a 6.5 el proceso de intercambio catiónico no es el que controla la biodisponibilidad de los elementos traza de transición (McBride, 1989).

3.2.6.2 Fracción sorbida. Se extraen elementos traza asociados principalmente a la superficie. Los elementos pueden estar enlazados a los óxidos de Fe y Mn por alguno de los siguientes mecanismos o la combinación de ellos: precipitación, adsorción, formación de complejos de superficie, intercambio catiónico y penetración en la estructura cristalina. Los elementos traza unidos a éstos minerales son inestables en condiciones reductoras. Esta fracción ocupa el segundo lugar respecto a la biodisponibilidad de elementos traza en la solución del suelo. Los elementos como el Cd absorbido o acomplejado constituye la mayor proporción de la fracción reactiva (Khalid *et al.*, 1978).

3.2.6.3 Fracción orgánica. La fracción orgánica en un suelo puede ser muy variable: un suelo árido puede contener cerca de 0.5%, mientras que una turba puede tener alrededor de 95% de MO. Sin embargo, la mayoría de los suelos, en general, tiene un contenido de materia orgánica entre 0.5 y 5%. Los elementos traza pueden estar asociados por medio de reacciones de complejación a la materia orgánica del suelo (Shuman, 1999). Las formas metálicas solubles son liberadas cuando la materia es atacada en condiciones oxidantes severas. La biodisponibilidad de esta fracción depende en gran medida del tipo de materia orgánica.

La formación de complejos por la materia orgánica del suelo es uno de los procesos que intervienen en la capacidad de solubilidad y disponibilidad de elementos traza por las plantas; la toxicidad de los elementos traza aumenta en gran medida por su fuerte tendencia a formar complejos organometálicos, facilitando con ello, su solubilidad, disponibilidad y dispersión (Adriano, 1986; Alloway, 1990).

3.2.6.4 Fracción residual. Proporciona información sobre concentración de elementos que no fueron extraídos en las etapas anteriores y que se considera están recluidos en la estructura cristalina de minerales primarios y secundarios, por lo que su biodisponibilidad es muy baja. Los componentes minerales constituyen la mayor parte de la estructura de un suelo, en orden de abundancia, los elementos encontrados en los minerales son: O>S>A>Fe>C>Ca>K>Na> Mg>Ti. Los minerales se dividen en primarios y secundarios; los primeros se encuentran constituidos principalmente por O y Si y forman silicatos de estructuras Si-O (grava y arena). Los minerales secundarios, provenientes de procesos como disolución y precipitación entre otros, son de suma importancia debido a su superficie de reacción y a que sirven como depósitos de agua, nutrientes y materia orgánica, lo que le confiere la mayor reactividad en el suelo. En éstos minerales los elementos traza se adsorben, se difunden, precipitan y se cristalizan al paso del tiempo (Adriano, 2001).

En edafología, se han utilizado metodologías de extracción secuencial para evaluar la capacidad de un suelo como barrera geoquímica para la retención de elementos traza (Yong *et al.*, 1993), como ayuda en el diseño de métodos de recuperación de suelos contaminados (Dhoum y Evans, 1998). Para valorar el grado de contaminación de suelos enmendados con lodos de depuración de aguas residuales (Legret, 1993).

3.2.7 Estudios realizados sobre fraccionamiento

En el suelo de la cuenca del lago de Valencia predominaron Ni, Cr y Zn asociados a la fracción de óxidos de Fe y Mn, seguidas por la fracción asociada a materia orgánica. La fracción de óxido es reservorio de elementos traza que pueden ser liberados al haber un cambio en las condiciones de óxido-reducción y pasar a ser biodisponibles (Barrios y Longa, 2007). Kabata-Pendias y Pendias (2000) establecieron que el Ni forma complejos débilmente enlazados con la materia orgánica. Esto significa que con el proceso de descomposición que sufre la materia orgánica con el tiempo, el Ni pasa a una forma química disponible y si no es retenido por otra fracción del suelo, puede permanecer en la solución y ser absorbido por las raíces de las plantas.

González-Flores *et al.*, (2011) observaron que Cu se encuentra en mayor proporción en la fracción oxidable y residual en suelos con antigüedad de aplicación de biosólidos de uno, dos y tres años; en suelos con cuatro, cinco y seis años se encuentra en la fracción residual. El Pb se encontró en elevados porcentajes en las fracciones oxidable y residual, las dos fracciones juntas alcanzaron entre 70 y 90% del total, este elemento tuvo una dinámica de redistribución con el transcurso del tiempo, semejante al Cu, cuando aumento la antigüedad de aplicación disminuyó la concentración en la fracción intercambiable y se incrementó en las fracciones reducible y oxidable. El Zn mostró tendencia a incrementar en la fracción intercambiable en suelos con mayor antigüedad de aplicación, la fracción oxidable fue inversa: a mayor antigüedad menor porcentaje de Zn, este elemento tuvo los porcentajes más altos en las fracciones oxidable y residual. En Ni hubo incremento y decremento en la fracción intercambiable con el paso del tiempo, cuando el Ni decreció en la fracción intercambiable, se incrementó la fracción reducible y viceversa.

Izquierdo *et al.* (1997) encontraron un 32.3% de Cd asociado a carbonatos, Sadiq (1992) menciona que los carbonatos cumplen una función importante en la adsorción del Cd y señala la afinidad de este elemento con las fracciones de carbonatos y reducibles. Para evaluar la precisión de los resultados obtenidos en el fraccionamiento es necesario comparar la suma de los contenidos de elementos traza en las distintas fracciones con la concentración total en la muestra inicial (Sposito, 1989). Se suelen considerar satisfactorios los resultados obtenidos al comprobar que la suma del contenido de elementos traza en las fracciones extraídas se encuentra en un rango de variación no superior a $\pm 10\%$ del valor total del elemento en la muestra no tratada (Yan *et al.*, 1999).

Debido a la variabilidad y complejidad del suelo, los fraccionamientos de elementos, siempre tendrán un margen de variación. Sin embargo, en forma natural y de acuerdo con la investigación que se ha realizado a la fecha, se espera que los componentes o fracciones solidas reaccionen en forma diferencial con los elementos introducidos, de modo que se ha propuesto una saturación paulatina de los sitios de reacción de los suelos conforme la cantidad de elementos se adiciona.

Es importante mencionar que frecuentemente no se observa una relación directa entre las concentraciones de elementos traza que se consideran biodisponibles o extractables con las concentraciones encontradas en el tejido, por lo que es necesario conocer la distribución de los elementos traza en las distintas fracciones del suelo, para encontrar relaciones causa efecto. La disponibilidad de suelos con diferente tiempo de riego, permite tener la posibilidad de comparar los cambios en las fracciones de elementos traza y según la información bibliográfica se espera la tendencia ilustrada en la Figura 15. Por lo que se planteó el siguiente objetivo para esta parte experimental.

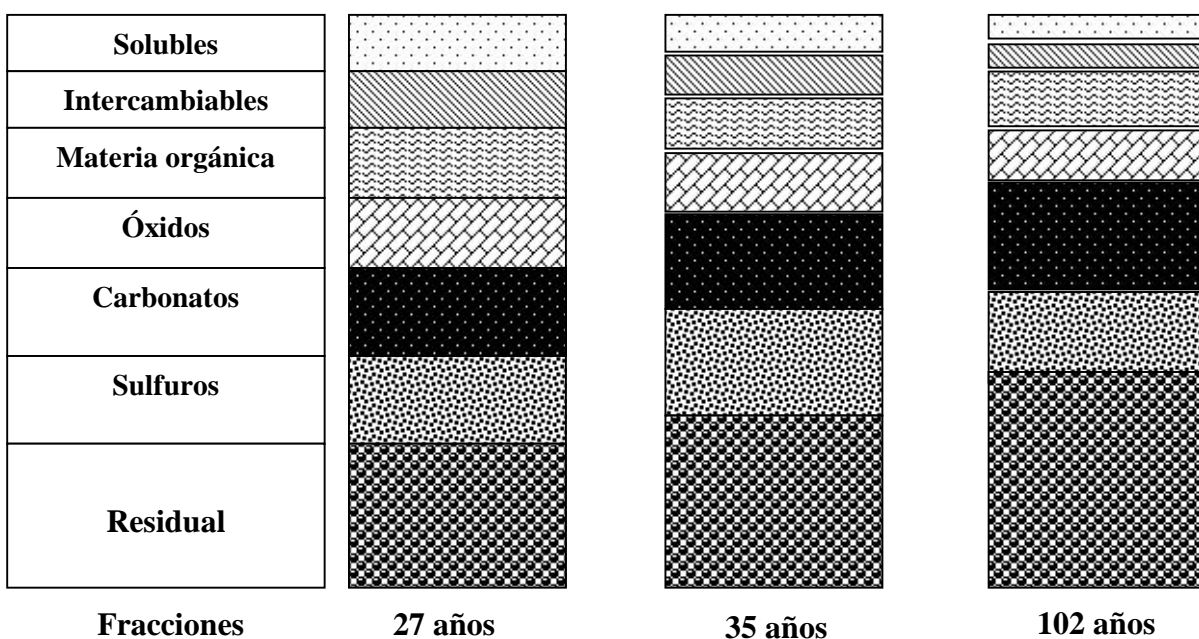


Figura 15. Concentración de elementos traza que se espera encontrar en las fracciones del suelo con relación al tiempo de riego.

3.3 OBJETIVOS

3.3.1 Objetivo general:

Evaluar el cambio en la concentración de los elementos traza en las fracciones del suelo intercambiable, sorbida, orgánica, carbonatos y residual en función del tiempo de

riego con aguas residuales en suelos agrícolas en tres zonas del Distrito de Riego 003 de Tula, Hgo en suelos cultivados con alfalfa y maíz.

3.3.2 Objetivos particulares:

- Contrastar la concentración de elementos traza en las fracciones (intercambiable, sorbida, orgánica, carbonatos y residual) y su cambio con el tiempo en suelos cultivados con alfalfa y maíz.
- Identificar la relación entre las fracciones con los elementos traza totales, extractables y en material vegetal en suelos cultivados con alfalfa y maíz.

3.4 HIPÓTESIS

3.4.1 Hipótesis general:

La concentración de elementos traza en la fracción residual se incrementa en suelos con mayor tiempo de riego cultivados con alfalfa y maíz.

3.4.2 Hipótesis particulares:

- La concentración de cobre en las fracciones residual y orgánica incrementa con el paso del tiempo en suelos cultivados con alfalfa y maíz.
- La concentración de elementos traza totales, extractables y en material vegetal tiene relación con las fracciones en suelos cultivados con alfalfa y maíz.

3.5 MATERIALES Y METODOS

En esta segunda fase se tuvo como objetivo analizar la concentración de elementos traza en las fracciones (intercambiable, sorbida, orgánica, carbonatos y residual) en diferentes lapsos de tiempo. Después de haber obtenido la caracterización de las 24 parcelas, se encontró mucha variabilidad en las características químicas y físicas de cada parcela; es por ello que, para analizar el comportamiento que tienen los elementos traza dentro de las fracciones del suelo se escogieron solo 3 zonas de estudio, para ver el efecto en corto tiempo de 27 a 35 años y en un lapso de mayor de

35 a 102 años, se seleccionaron por cada zona, 1 ha de maíz y 1 ha de alfalfa, para tener 6 muestras lo más homogéneas posible. La metodología que se utilizó para el fraccionamiento fue la siguiente:

3.5.1 Metodología para fraccionamiento

Se utilizó el método de fraccionamiento propuesto por Sposito 1989, donde se analizaron los elementos traza Cu, Zn, Ni, Pb y Cd en las siguientes fracciones:

- Fracción intercambiable (Fracción I)
- Fracción sorbida (Fracción II)
- Fracción orgánica (Fracción III)
- Fracción carbonatos (Fracción IV)
- Fracción residual (Fracción V)

3.5.1.1 Fracción intercambiable. Se pesó 2 g de suelo en un tubo de centrifuga de 50 mL y se agregó 12.5 mL de nitrato de potasio (KNO_3) 0.5 M. Se puso durante 16 h en un agitador oscilatorio a 180 ciclos por minuto, después se centrifugó a 3000 rpm durante 15 min. El sobrenadante se filtró en papel Whatman No. 42.

3.5.1.2 Fracción sorbida. Al tubo con suelo de la extracción anterior se adicionó 25 mL de agua desionizada. Se colocó durante 2 h continuas en un agitador oscilatorio a 180 ciclos por minuto, después se centrifugó a 3000 rpm durante 15 min. El sobrenadante se filtró en papel Whatman No. 42.

3.5.1.3 Fracción orgánica. Al tubo con suelo sedimentado se añadió 25 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 0.5 N. Se puso 6 h en un agitador oscilatorio a 180 ciclos por minuto, después se centrifugó a 3000 rpm durante 15 min. El sobrenadante se colocó en un matraz Erlenmeyer de 100 mL, el cual se calentó en la parrilla hasta llevar a sequedad. Se dejó enfriar y se añadió 4 mL de agua regia (mezcla de ácidos en una relación 1:3 HNO₃ - HCl); después los matraces se colocaron en la parrilla hasta llevar a sequedad. El residuo se aforó en un matraz con ácido nítrico (HNO₃) 0.2 N a 25 mL. Este extracto se filtró en papel Whatman No. 42.

3.5.1.4 Fracción carbonatos. A la muestra contenida en el tubo de la extracción anterior se adicionó 25 mL de Na₂ EDTA 0.05 N. Se colocó 2 h en un agitador oscilatorio a 180 ciclos por minuto, después se centrifugó a 3000 rpm durante 15 min. El sobrenadante se filtró en papel Whatman No. 42.

3.5.1.5 Fracción residual. A este mismo tubo con suelo se colocó 25 mL de ácido nítrico (HNO₃) 4M, los cuales se pasaron a un tubo de ensayo de 70 mL, se dejó predigestar la muestra por 12 h, después se pasó a una parrilla de digestión a 80-90°C durante 24 h hasta que las muestras tomaron un color claro. El extracto se filtró en papel Whatman No. 42. En todos los extractos se determinó la concentración de Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb y Cd en el espectrofotómetro de absorción atómica, Perkin Elmer modelo 3110.

3.5.2 Diseño experimental y análisis de datos

3.5.2.1 Análisis de datos estadístico. Los resultados se procesaron en el programa estadístico SAS V9.0. Se utilizó estadística descriptiva para cuantificar la concentración de elementos traza en las fracciones del suelo. A todas las variables se les comprobó homocedasticidad con el test de normalidad de Shapiro-Wilk. Después se aplicó análisis de la varianza (ANDEVA con $\alpha=0.05$) y pruebas de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$), para comparar las concentraciones de elementos traza en las

fracciones (intercambiable, sorbida, orgánica, carbonatos y residual) con relación al tiempo de riego.

Variables independientes: Cu, Zn, Ni, Pb y Cd.

Variables dependientes: FI=Fracción intercambiable, FII=Fracción sorbida, FIII=Fracción orgánica, FIV=Fracción ligada a carbonatos, FV=Fracción residual.

Análisis de Correlación de Pearson

Se utilizó análisis de Correlación de Pearson ($\alpha=0.05$) para conocer la relación entre los elementos traza totales, extractables y en material vegetal con las fracciones del suelo. Se seleccionaron las correlaciones que tuvieron una asociación $\rho \geq 0.70$ y que fueran altamente significativas (Martínez *et al.* 2006). Así mismo se realizaron las rectas de tendencia de las asociaciones que fueron altamente significativas, este análisis se realizó en el paquete SAS V9.3.

3.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.6.1 Fraccionamiento en suelos agrícolas cultivados con maíz

Los diferentes análisis de la varianza y pruebas de comparación de medias permiten confirmar que el suelo agrícola cultivado con maíz y alfalfa actúa como una barrera protectora, filtra, descompone, neutraliza o almacena contaminantes y evita en gran parte su biodisponibilidad. Esto coincide con lo propuesto por Galán (2000) quien además agrega que esta capacidad depende de los contenidos de materia orgánica, carbonatos, oxihidróxidos de hierro y manganeso, proporción y tipo de minerales de la arcilla, capacidad de cambio catiónico, pH, textura, permeabilidad y actividad microbiana. El poder depurador de un suelo tiene un límite, cuando se superan esos límites por una o varias sustancias, el suelo funciona como fuente de contaminantes.

En concordancia con Pagnanelli *et al.* (2004) y con Han *et al.* (2003) se puede distinguir que los elementos traza, una vez en el suelo, pueden quedar retenidos en el mismo pero también pueden ser movilizados en la solución mediante diferentes mecanismos biológicos y químicos. Los elementos traza adicionados a los suelos se redistribuyen y reparten lentamente entre los componentes de la fase sólida del suelo, dicha

redistribución se caracteriza por una rápida retención inicial y posteriores reacciones lentas, depende del elemento, propiedades del suelo, nivel de introducción y tiempo.

3.6.2 Distribución de cobre en las fracciones del suelo

El análisis estadístico ANDEVA, muestra que hay diferencias altamente significativas en la acumulación de este elemento, esto es, que en alguna de las fracciones la acumulación de Cu es distinta (Cuadro 29). Las fracciones tienen alto nivel de asociación y bajo coeficiente de variación en los datos.

Cuadro 29. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de concentraciones de cobre en cinco fracciones de suelos cultivados con maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas con diferente tiempo de riego.

Zona	σ^2	R^2	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
M27	0.0032	0.999	1.162	0.1541	18818.8	0.0001	**
M35	0.0033	0.999	1.748	0.1553	8180.9	0.0001	**
M102	0.0421	0.999	2.304	0.5517	5237.9	0.0001	**
A27	0.0061	0.999	2.199	0.2109	5616.6	0.0001	**
A35	0.0055	0.999	0.637	0.2005	66004.3	0.0001	**
A102	0.0235	0.999	1.893	0.4123	7845.3	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R^2 = Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

Hettiarachi y Pierzynski (2002); Covelo *et al.* (2007) mencionan que el contenido total de Cu se encuentra repartido en distintas fracciones o formas químicas. El análisis de la concentración de elementos traza en las diferentes fases sólidas presentes en el suelo (orgánica y mineral) es útil para conocer su distribución, comportamiento, solubilidad, movilidad, biodisponibilidad y toxicidad.

En la Figura 16 se puede identificar que no se encontró presencia de Cu en las fracciones intercambiable y sorbida, este elemento se encuentra en mayor proporción en las fracciones orgánica, carbonatos y residual, así mismo cada fracción se comporta de forma diferente en las tres zonas de estudio. La prueba de comparación de medias de Tukey ($\alpha=0.05$) muestra en el cultivo de maíz que la zona de 27 años tiene mayor acumulación en las fracciones orgánica (33%) y residual (33%), las cuales son iguales estadísticamente (a). Para la zona de 35 años (b) este elemento, se encuentra en mayor concentración, en la fracción residual (35%).

En alfalfa las zonas de 27 y 102 años (a,c) las fracciones tiene el mismo comportamiento, existe mayor acumulación en la fracción orgánica (40%), seguida por las fracciones estables carbonatos (26-28%) y residual (24-27%). Para la zona de 102 años (c) las fracciones se comportan igual en maíz y alfalfa habiendo mayor concentración en la fracción orgánica (40%). El Cu tiene alta afinidad por la materia orgánica. El Cu se encuentra poco disponible posiblemente al pH (8.04 - 8.24) alcalino que tienen las parcelas de estudio, Navarro y Navarro (2003) reporta que la solubilidad de Cu en el suelo disminuye ligeramente al incrementarse el pH. En el trabajo similar realizado por Flores *et al.*, 1997 en la zona de estudio, se encontraron concentraciones más altas de Cu en cada una de las fracciones, así mismo se coincide que el Cu se encuentra acumulado en alto porcentaje en las fracciones orgánica y carbonatos.

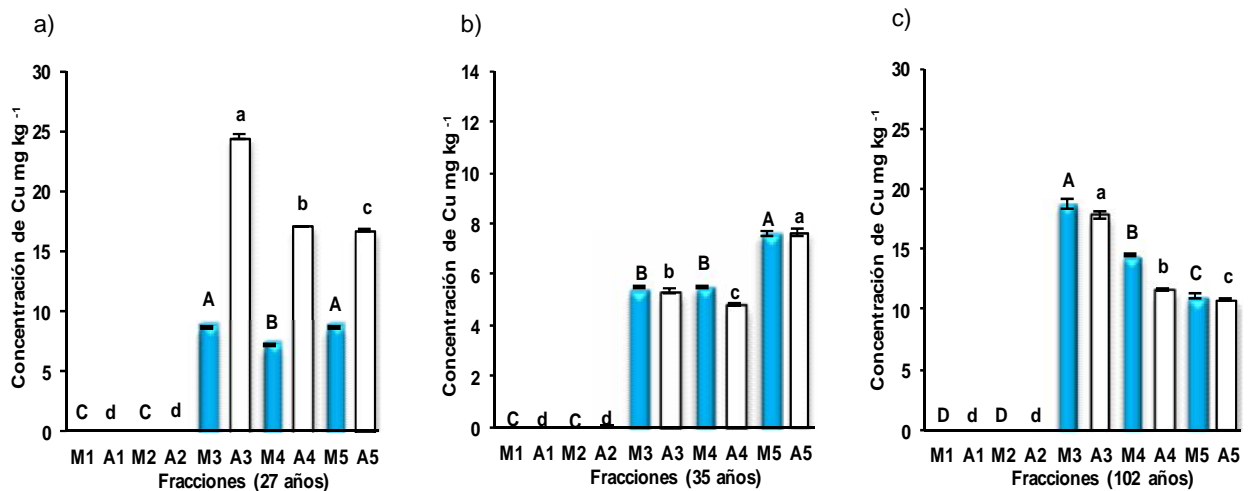


Figura 16. Concentraciones de cobre en cinco fracciones (1 intercambiable, 2 sorbida, 3 orgánica, 4 carbonatos y 5 residual) químicas del suelo, en parcelas de maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas con diferente antigüedad (años) de riego con aguas residuales del DDR 003 Tula. Letras distintas entre zonas muestran diferencias significativas según Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

González-Flores *et al.*, 2011 encontraron mayor porcentaje en la fracción reducible y residual de Cu en suelos con aportación de biosólidos de cuatro a seis años. Así mismo mencionan que debido a que el Cu, que se encuentra unido a la materia orgánica la cual se descompone y libera al elemento, pero éste no pasa a una forma química biodisponible, sino que es adsorbido por la fracción mineral presente en la mezcla suelo-biosólidos (principalmente óxidos de Fe y Mn), lo cual aumenta la presencia en la

fracción reducible. La mineralización de la MO, no implica la oxidación total de los componentes y la liberación del ion Cu^{2+} , es muy probable que se libere el Cu unido a radicales orgánicos Cu-R que se asocian a minerales formando el complejo organomineral.

3.6.3 Distribución de zinc en las fracciones del suelo

El ANDEVA, indica que hay diferencias altamente significativas, esto es, que hay diferencias claras en el contenido de Zn entre parcelas en función del tiempo de riego y cultivar (Cuadro 30). Todas las fracciones tienen alto nivel de asociación y bajos coeficientes de variación

Cuadro 30. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de concentraciones de zinc en cinco fracciones de suelos cultivados con maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas con diferente tiempo de riego.

Zona	σ^2	R^2	C.V.	DMS	F- calculada	Pr	F	Significancia
M27	0.0539	0.998	5.91	0.6242	1372.8	0.0001		**
M35	0.2729	0.999	3.54	1.4039	7013.8	0.0001		**
M102	0.0930	0.999	1.37	0.8198	39683.4	0.0001		**
A27	0.1777	0.999	1.55	1.1329	26282.5	0.0001		**
A35	0.1989	0.999	0.67	1.1983	136329	0.0001		**
A102	0.3694	0.999	2.15	1.6332	12342.9	0.0001		**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R^2 = Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

En la Figura 17 se muestra la prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) para Zn, este se comporta igual en las tres zonas de estudio, en la fracción residual es donde hay mayor acumulación de este elemento. Éste elemento está retenido en un alto porcentaje en las fracciones estables, carbonatos (13-35%) y residual (60-85%). Las fracciones disponibles muestran bajos porcentajes (2-3%), lo cual indica baja disponibilidad en el suelo y por lo tanto bajo riesgo de que sea incorporado a las redes tróficas. Navarro y Navarro (2003) reporta que un exceso de fósforo se correlaciona en forma positiva con deficiencia de Zn, debido a la formación de fosfatos de Zn insolubles en el suelo. Es decir ocurre antagonismo sobre la absorción de Zn por las plantas o

bien antagonismo sobre su disponibilidad. Esto coincide con lo que encontramos ya que todas las parcelas tienen alto contenido de fosfatos, por lo que el Zn se encuentra retenido en las fracciones estables.

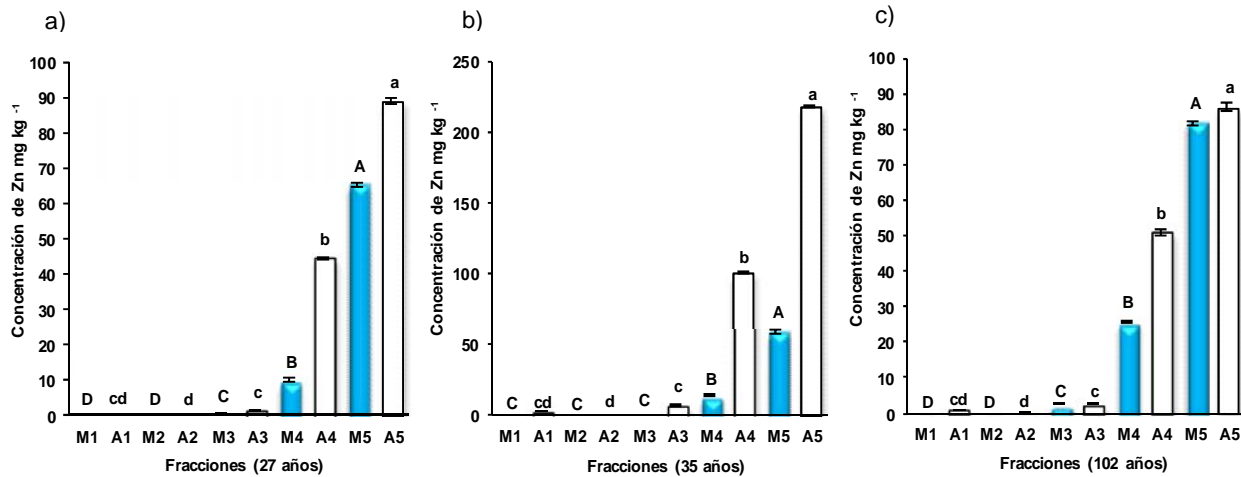


Figura 17. Concentraciones de zinc en cinco fracciones (1 intercambiable, 2 sorbida, 3 orgánica, 4 carbonatos y 5 residual) del suelo, en parcelas de maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas con diferente antigüedad (años) de riego con aguas residuales del DDR 003 Tula. Letras distintas entre zonas muestran diferencias significativas según Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

Prieto-García *et al.* (2007) en la zona de estudio encontraron concentraciones más bajas de Zn en todas las fracciones, éstos autores reportan mayor acumulación en las fracciones orgánica y carbonatos. Así mismo Flores *et al.* (1997) reportan concentraciones más altas de Zn en las fracciones de lo encontrado en las zonas que ahora tienen 27 y 102 años de riego, éstos autores también obtienen mayor porcentaje de Zn en las fracciones orgánica y carbonatos. Pero en esta investigación por el pH alcalino que predomina en las parcelas tenemos mayor acumulación en las fracciones residual y carbonatos. Los carbonatos tienen una fuerte influencia en diversas propiedades químicas del suelo como pH, solubilidad de Zn, Fe y otros nutrientes, así como en la retención de cationes y aniones (Loeppert, 1986; Obreza *et al.*, 1993).

Krauskopf, 1983 menciona 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, el cual se encuentra poco disponible. La

solubilidad del Zn es dependiente del pH, por lo que su disponibilidad para las plantas en suelos alcalinos es baja (Lindsay, 1972). Orabi *et al.* (1985) observaron que el contenido de Zn en plantas de maíz cultivados en suelos calcáreos se correlacionó negativamente con el contenido de carbonatos (CaCO₃), debido a la competencia entre los iones Zn²⁺ y Ca²⁺ en la superficie de la raíz.

3.6.4 Distribución de níquel en las fracciones del suelo

En el Cuadro 31 observamos el ANDEVA, donde muestra diferencias altamente significativas en la acumulación de Ni, lo que implica que al menos una de las fracciones (intercambiable, sorbida, orgánica, carbonatos y residual) es diferente en las tres zonas. Existe alta asociación entre Ni y las fracciones del suelo, así como baja variabilidad en los datos.

Cuadro 31. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de concentraciones de níquel en cinco fracciones de suelos cultivados con maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas con diferente tiempo de riego.

Zona	σ^2	R ²	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
M27	0.003	0.999	2.0186	0.1472	12064.6	0.0001	**
M35	0.0028	0.998	1.0125	0.1422	31225.9	0.0001	**
M102	0.0051	0.999	1.1041	0.1924	37455.4	0.0001	**
A27	0.0047	0.999	0.9463	0.1853	63605.1	0.0001	**
A35	0.0050	0.999	1.3463	0.1913	8697.5	0.0001	**
A102	0.0056	0.999	0.9618	0.2011	15457.9	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R²= Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

La Figura 18 muestra la prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$), el comportamiento del Ni es diferente en las primeras tres fracciones. En la zona de 27 años de maíz (a), en la fracción intercambiable no se encontró presencia en los tres tiempos analizados de este elemento, para las otras fracciones (sorbida, orgánica, carbonatos y residual), se va incrementando consecutivamente en los suelos de los dos cultivos. Este elemento está retenido en un alto porcentaje en las fracciones de carbonatos (8-25%) y residual (40-72%). En las tres zonas, las fracciones disponibles muestran bajos porcentajes, lo cual indica baja disponibilidad en el suelo.

Debido al bajo contenido de materia orgánica y pH alcalino, este elemento se encuentra en mayor concentración en las fracciones estables (carbonatos y residual). Sin embargo, en el trabajo realizado por Barrios y Longa (2007) encontraron mayor acumulación de Ni en las fracciones óxidos de hierro y manganeso, seguida por la fracción orgánica, pero en suelos con alto contenido de materia orgánica y un pH poco alcalino.

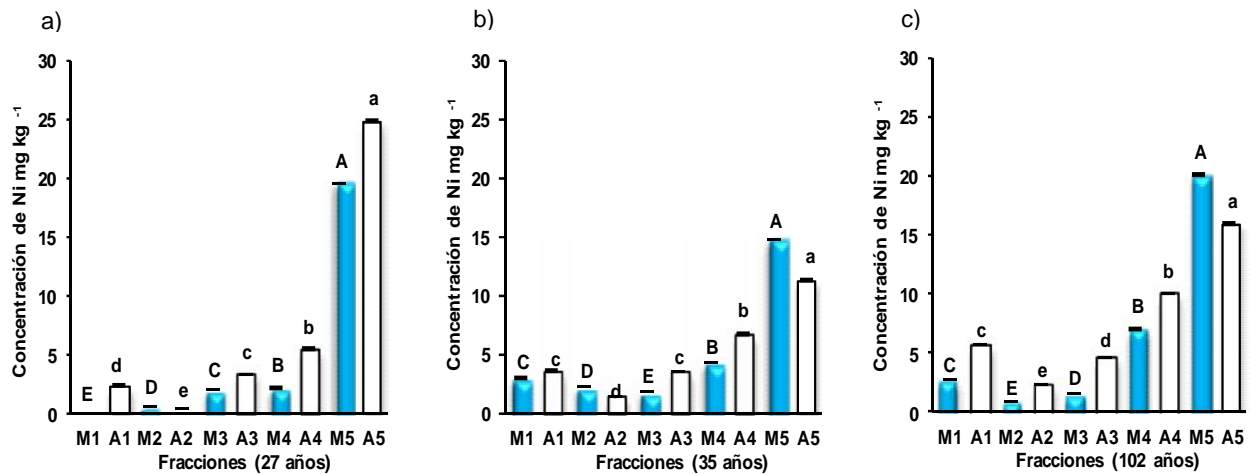


Figura 18. Concentraciones de níquel en cinco fracciones (1 intercambiable, 2 sorbida, 3 orgánica, 4 carbonatos y 5 residual) del suelo, en parcelas de maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas con diferente antigüedad (años) de riego con aguas residuales del DDR 003 Tula. Letras distintas entre zonas muestran diferencias significativas según Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

3.6.5 Distribución de plomo en las fracciones del suelo

El ANDEVA, muestra diferencias altamente significativas, lo que se debe a las diferencias entre las fracciones y tiempo de riego (Cuadro 32). Existe alto nivel de asociación y altos coeficientes de variación en todas las fracciones.

Cuadro 32. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de concentraciones de plomo en cinco fracciones de suelos cultivados con maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas con diferente tiempo de riego.

Zona	σ^2	R^2	C.V.	DMS	F- calculada	Pr	F	Significancia
M27	0.0023	0.999	0.8701	0.1315	10258	0.0001		**
M35	0.0063	0.999	0.7906	0.2134	34422.2	0.0001		**
M102	0.0071	0.999	0.5954	0.2275	72035.6	0.0001		**
A27	0.0045	0.999	0.4858	0.1813	183923	0.0001		**
A35	0.0049	0.999	0.7318	0.1896	63929.4	0.0001		**
A102	0.0054	0.999	0.5276	0.1987	71399	0.0001		**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R^2 = Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

La prueba de comparación de medias de Tukey ($\alpha=0.05$) se muestra en la Figura 19, la distribución del Pb, es diferente en cada una de las fracciones. Se encuentra en mayor porcentaje en las fracciones residual (37-54%) y carbonatos (12-51%); en menor concentración en las fracciones disponibles (8-33%). Lo cual coincide con lo observado por Prieto-García *et al.* (2007) quienes trabajaron en el DDR 003 y encontraron concentraciones más altas de Pb en su fraccionamiento, así mismo mayor acumulación en las fracciones orgánica, residual y carbonatos, por lo que permiten confirmar que el Pb se encuentra en un alto porcentaje en las fracciones ligados a carbonatos y residual. En el trabajo similar realizado por Flores *et al.* (1997) en la zona de estudio, encontraron menor cantidad de Pb en sus fracciones y alto porcentaje en las fracciones orgánica y carbonatos.

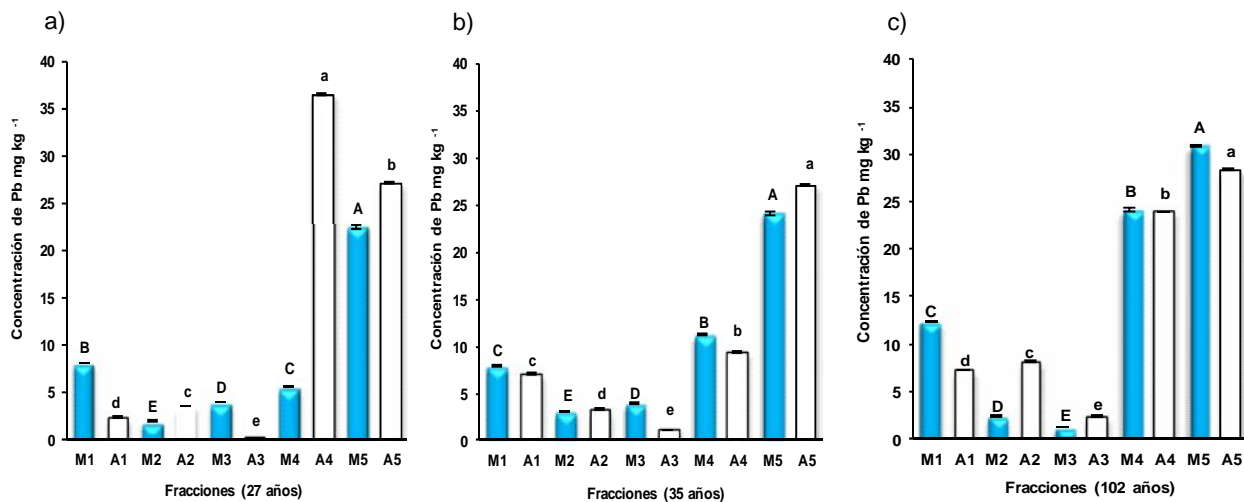


Figura 19. Concentraciones de plomo en cinco fracciones (1 intercambiable, 2 sorbida, 3 orgánica, 4 carbonatos y 5 residual) del suelo, en parcelas de maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas con diferente antigüedad (años) de riego con aguas residuales del DDR 003 Tula. Letras distintas entre zonas muestran diferencias significativas según Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

3.6.6 Distribución de cadmio en las fracciones del suelo

Se observó cambio evidente entre la distribución del Cd en las fracciones en función del tiempo de riego, lo que se hace evidente en el ANDEVA (Cuadro 33) donde se distingue diferencias altamente significativas. Todas las fracciones tienen altos niveles de asociación y bajos coeficientes de variación.

Cuadro 33. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de concentraciones de cadmio en cinco fracciones de suelos cultivados con maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas con diferente tiempo de riego.

Zona	σ^2	R ²	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
M27	0.0018	0.975	9.35	0.1144	100.18	0.0001	**
M35	0.0025	0.981	4.99	0.1366	133.95	0.0001	**
M102	0.0020	0.991	5.18	0.1207	284.8	0.0001	**
A27	0.0008	0.994	3.58	0.0803	422.40	0.0001	**
A35	0.0033	0.995	5.07	0.1555	530.59	0.0001	**
A102	0.0013	0.998	3.56	0.0961	1272.86	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R²= Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

La Figura 20 muestra la prueba de comparación de medias de Tukey ($\alpha=0.05$), el Cd se comporta de manera diferente en cada fracción; en maíz en la zona de 27 años (a) se encontró mayor porcentaje de Cd en las fracciones disponibles 54% (intercambiable, sorbida y orgánica); sin embargo, en las zonas de 35 y 102 años (b,c) las fracciones estables 52-55% (carbonatos y residual) son las que tienen mayor porcentaje. Para cultivo de alfalfa la zona de 27 años (a) tiene mayor contenido en las fracciones intercambiable (27%), seguida por carbonatos (26%) y residual (23%). En la zona de 35 años (b) la fracción residual tiene 28%, carbonatos (25%) e intercambiable (24%), en estas fracciones es donde se encontró mayor acumulación. En la zona de 102 años (c), las fracciones que tuvieron mayor porcentaje de acumulación de Cd son: carbonatos (33%) e intercambiable (31%). En este elemento las fracciones estables son ligeramente superiores a las disponibles.

Flores *et al.*, 1997 reportan en la zona de estudio concentraciones más bajas de Cd y mayor porcentaje en las fracciones orgánica y carbonatos, sin embargo, Prieto-García *et al.*, 2007 encontraron concentraciones más altas en su fraccionamiento y mayor porcentaje en las fracciones residual, intercambiable y carbonatos, por lo que se coincide con éstos dos autores que el Cd se encuentra distribuido en las fracciones de carbonatos, residual, orgánica y extractable.

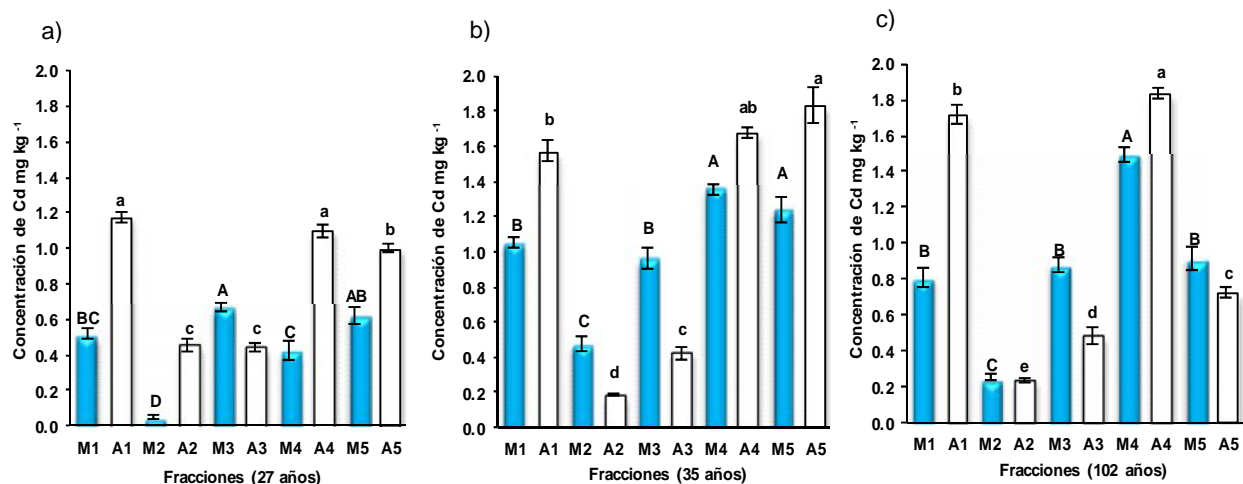


Figura 20. Concentraciones de cadmio en cinco fracciones (1 intercambiable, 2 sorbida, 3 orgánica, 4 carbonatos y 5 residual) del suelo, en parcelas de maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas con diferente antigüedad (años) de riego con aguas residuales del DDR 003 Tula. Letras distintas entre zonas muestran diferencias significativas según Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

3.6.7 Distribución de cobre en las fracciones del suelo con relación a la antigüedad de riego.

Para comparar las concentraciones de Cu en las fracciones (intercambiable, sorbida, orgánica, carbonatos y residual) del suelo con relación al tiempo de riego, se realizó el análisis estadístico de la varianza (Cuadro 34), donde se distingue que en la primera fracción no hubo presencia de este elemento, así mismo se encontró que en la fracción sorbida en cultivo de maíz tampoco hay presencia de este elemento, sin embargo, en alfalfa se encontró poca cantidad en esta fracción y el ANDEVA muestra diferencia significativa. Las fracciones orgánica, carbonatos y residual fueron diferentes significativamente, esto es que, al menos una de las zonas de estudio es diferente; estas tres fracciones tienen alto nivel de asociación y bajos Coeficientes de variación.

Cuadro 34. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de comparaciones de fracciones de cobre (F1 intercambiable, F2 sorbida, F3 orgánica, F4 carbonatos y F5 residual) con relación al tiempo de riego de suelos cultivados con maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas.

Zona	σ^2	R ²	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
MF1	0	0.00	0	0	-	-	-
MF2	0	0.00	0	0	-	-	-
MF3	0.0663	0.998	0.645	2.336	2198.4	0.0001	**
MF4	0.0063	0.999	0.199	0.873	10888.4	0.0001	**
MF5	0.0086	0.998	0.233	1.100	2755.7	0.0001	**
AF1	0	0	-	0	-	-	-
AF2	0.0006	0.744	25.592	0.0	8.72	0.0168	*
AF3	0.0473	0.999	1.367	0.0	6033.87	0.0001	**
AF4	0.0017	0.999	0.366	0.0	67692.62	0.0001	**
AF5	0.0091	0.999	0.815	0.0	6979.02	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R²= Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

La prueba de comparación de medias de Tukey ($\alpha=0.05$), muestra que la concentración de Cu en las fracciones orgánica, carbonatos y residual aumento en forma no definida con relación al tiempo en cultivo de maíz (Figura 21). En las fracciones orgánica, carbonatos y residual, de los suelos cultivados con alfalfa la zona de mayor acumulación es de 27 años seguida por la de 102 años y con menos cantidad la de 35 años. La parcela de 27 años de alfalfa es la que mayor cantidad de este elemento tiene, probablemente porque tiene CIC alta, menor pH (7.89) y mayor cantidad de materia orgánica (3.81), Orsag, (2010) menciona que la movilización de Cu está influenciada por las reacciones acidas, las cuales aumentan la solubilidad en el suelo.

La materia orgánica reacciona con los elementos traza formando complejos solubles y quelatos, la estabilidad de los complejos con la materia orgánica es la siguiente Cu>Fe>Mn=Co>Zn. Se encontró concentraciones medibles de este elemento en todas las fracciones en los suelos de alfalfa; este comportamiento del Cu en la fracción orgánica y residual coincide con lo reportado en el trabajo realizado por Flores *et al.*, 1997 en zona de estudio, quienes reportan que las concentraciones aumentan y disminuyen conforme aumenta el tiempo de riego.

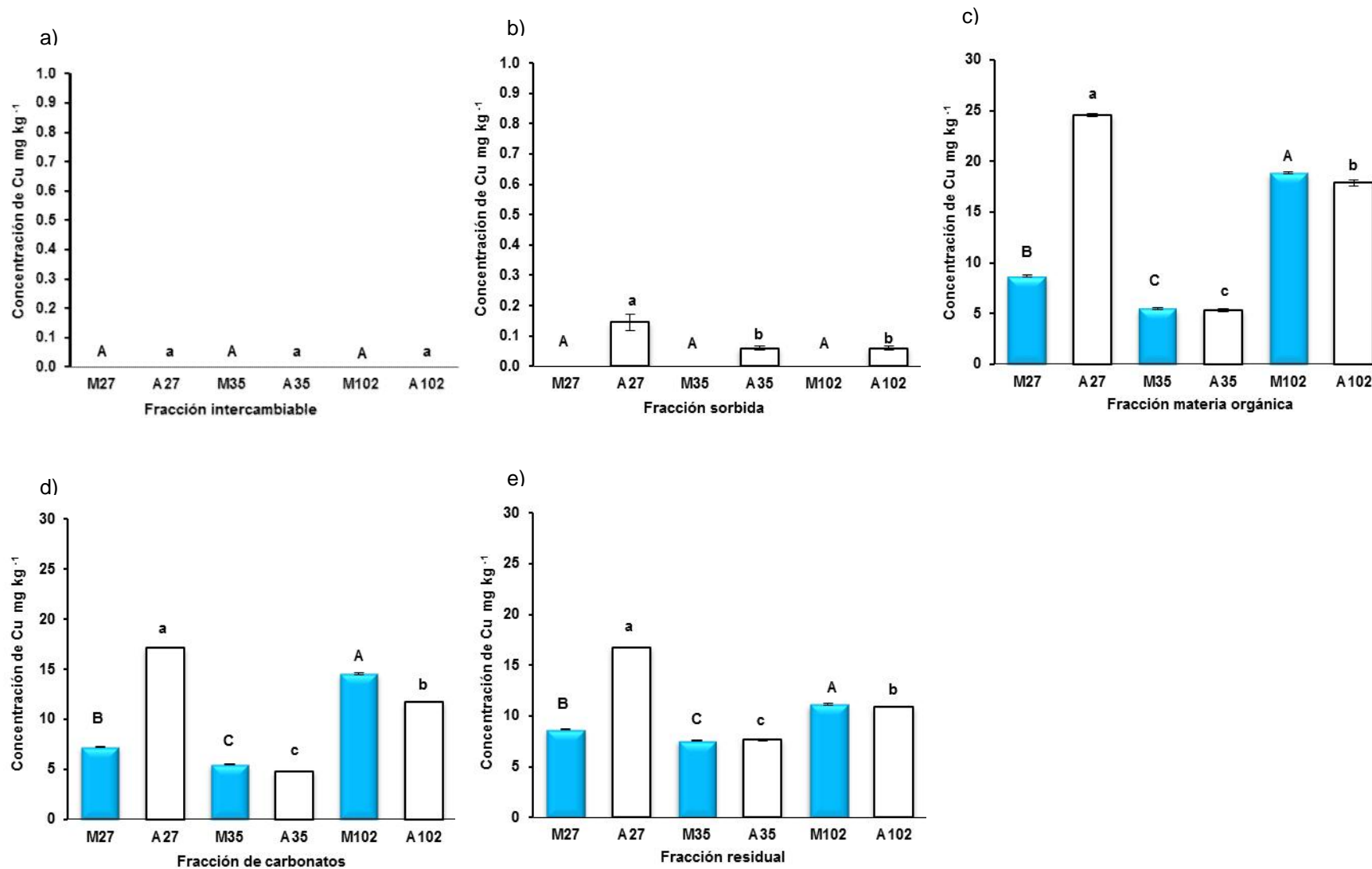


Figura 21. Comparación de fracciones de cobre (a) intercambiable, (b) sorbida, (c) orgánica, (d) carbonatos y (e) residual, con diferente antigüedad (años) de riego con aguas residuales en parcelas de maíz (M) y alfalfa (A). Letras distintas entre zonas muestran diferencias significativas según Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar

3.6.8 Distribución de zinc en las fracciones del suelo con relación a la antigüedad de riego.

El ANDEVA mostró diferencias altamente significativas en la acumulación de Zn, en las cinco fracciones del suelo con relación al tiempo de riego. Todas las fracciones tienen alto nivel de asociación y bajos coeficientes de variación. La fracción sorbida de maíz tiene un mayor coeficiente de variación y menor nivel de asociación (Cuadro 35).

Cuadro 35. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de comparaciones de fracciones de zinc (F1 intercambiable, F2 sorbida, F3 orgánica, F4 carbonatos y F5 residual) con relación al tiempo de riego de suelos cultivado con maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas.

Zona	σ^2	R ²	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
MF1	0.0004	0.970	12.411	0.0515	100.29	0.0001	**
MF2	0.0014	0.762	30.511	0.0925	9.652	0.0133	**
MF3	0.0014	0.998	2.713	0.0948	1808.65	0.0001	**
MF4	0.1671	0.997	2.467	0.0242	1247.20	0.0001	**
MF5	0.7225	0.994	1.238	2.1294	587.22	0.0001	**
AF1	0.0004	0.999	1.522	0.0528	8828.73	0.0001	**
AF2	0.0005	0.983	6.639	0.0579	180.75	0.0001	**
AF3	0.1785	0.980	11.483	1.0587	148.59	0.0001	**
AF4	0.3049	0.999	0.841	1.3833	9336.27	0.0001	**
AF5	0.7588	0.999	0.664	2.1823	22458.12	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R²= Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

Al analizar la prueba de comparación de medias de Tukey $\alpha=0.05$ (Figura 22), observamos que el Zn se encuentra diferente en cada una de las fracciones en las parcelas de maíz, sin embargo, existe tendencia a incrementar no muy definida con relación al tiempo en las fracciones sorbida, orgánica y residual; pero bien definida en la fracción de carbonatos. La zona de 102 años es donde hay mayor acumulación de Zn en las últimas cuatro fracciones.

En alfalfa el Zn se comporta igual en las fracciones intercambiable, sorbida y carbonatos (a,b,d) encontrándose mayor acumulación en la zona de 35, seguida por 102 y con menor cantidad la zona de 27 años. En la fracción orgánica (c) la zona de 102 años es la de mayor concentración y las zonas de menor son 27 y 35, las cuales son iguales. La parcela que menos contenido de Zn tuvo en la fracción residual (e) fue la de 102 años. La zona donde se encontró mayor acumulación de Zn en las cinco fracciones fue la de 35 años; ninguna fracción de Zn tiene tendencia a incrementar con relación al tiempo de riego. Los suelos cultivados con alfalfa fueron los que tuvieron mayor concentración de este elemento en todas las fracciones.

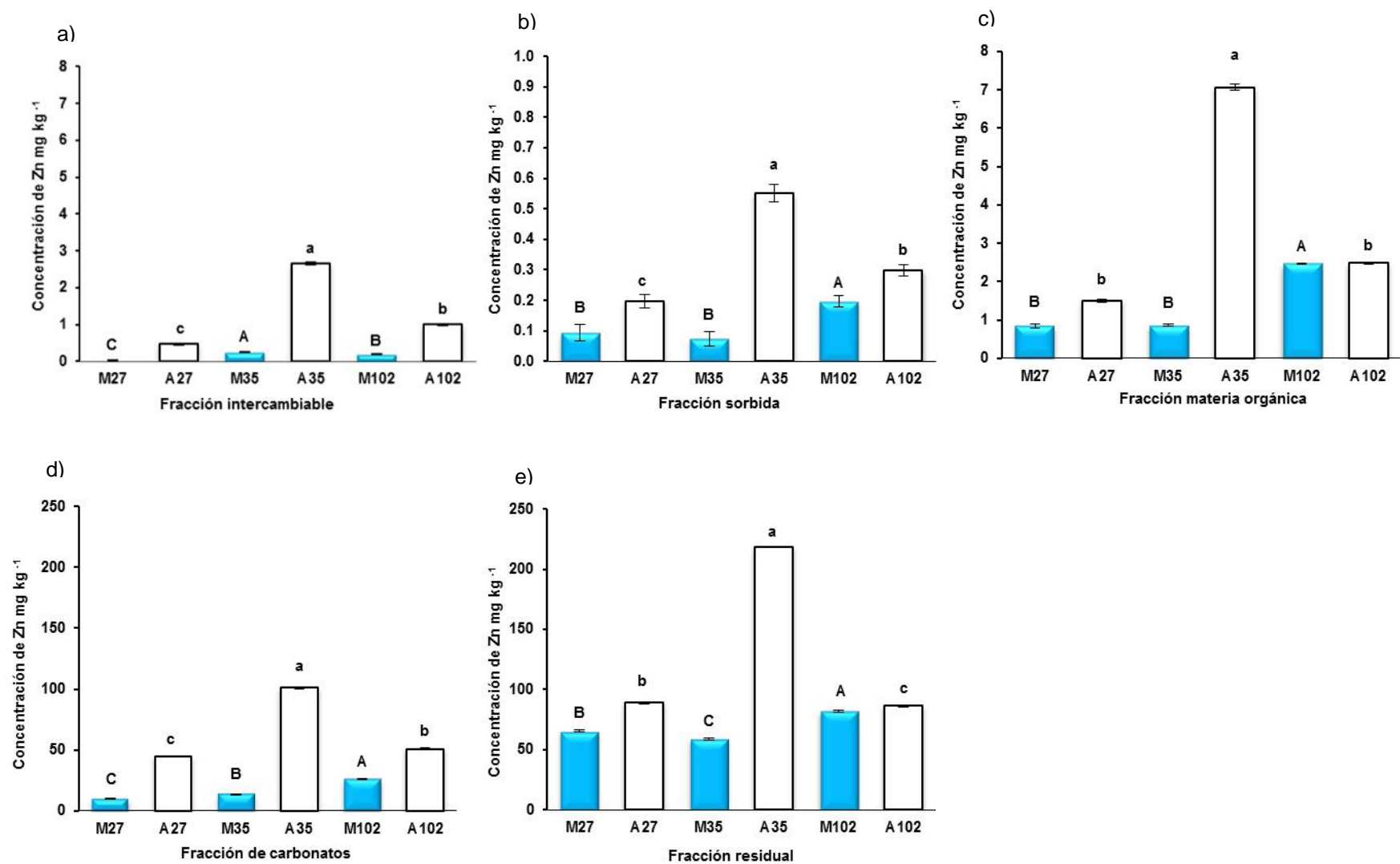


Figura 22. Comparación de fracciones de zinc (a) intercambiable, (b) sorbida, (c) orgánica, (d) carbonatos y (e) residual, con diferente antigüedad (años) de riego con aguas residuales en parcelas de maíz (M) y alfalfa (A). Letras distintas entre zonas muestran diferencias significativas según Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

Los resultados obtenidos permiten confirmar que los elementos: Cu, Zn, Pb y Cd tienen baja movilidad en el suelo debido a que son fuertemente adsorbidos por minerales secundarios (arcillas), también forman precipitados insolubles con los carbonatos en el suelo. McBride, (1994) menciona que las condiciones alcalinas de las zonas áridas y semiáridas, pueden favorecer la adsorción o precipitación de elementos traza en forma de carbonatos, óxidos e hidróxidos.

3.6.9 Distribución de níquel en las fracciones del suelo con relación a la antigüedad de riego.

El Cuadro 36 muestra el ANDEVA para la concentración de Ni en las fracciones del suelo con relación al tiempo de riego, donde existen diferencias altamente significativas en todas las fracciones, esto es, que al menos una de las tres zonas de estudio es diferente. Las fracciones tienen alto nivel de asociación y bajos coeficientes de variación.

Cuadro 36. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de comparaciones de fracciones de níquel (F1 intercambiable, F2 sorbida, F3 orgánica, F4 carbonatos y F5 residual) con relación al tiempo de riego de suelos cultivado con maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas

Zona	σ^2	R ²	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
MF1	0.0024	0.999	2.572	0.1239	3411.71	0.0001	**
MF2	0.0011	0.999	2.614	0.0822	2196.63	0.0001	**
MF3	0.0025	0.999	2.782	0.1255	84.96	0.0001	**
MF4	0.0052	0.999	1.596	0.1816	3463.46	0.0001	**
MF5	0.0065	0.999	0.730	0.2021	30693	0.0001	**
AF1	0.0080	0.997	2.290	0.2247	1067.63	0.0001	**
AF2	0.0022	0.998	3.440	0.1172	1503.11	0.0001	**
AF3	0.0007	0.998	0.686	0.0658	2508.73	0.0001	**
AF4	0.0017	0.999	0.560	0.1043	9954.75	0.0001	**
AF5	0.0130	0.999	0.656	0.1021	11071.71	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R²= Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

La prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) Figura 23, muestra que el comportamiento del Ni es diferente en cada una de las fracciones de las parcelas cultivadas con maíz. No existe tendencia a incrementar con relación al tiempo de riego en las fracciones intercambiable, sorbida y residual. En la fracción intercambiable y sorbida (a,b), la zona donde hay mayor acumulación es la de 35 y la de menor la de 27 años.

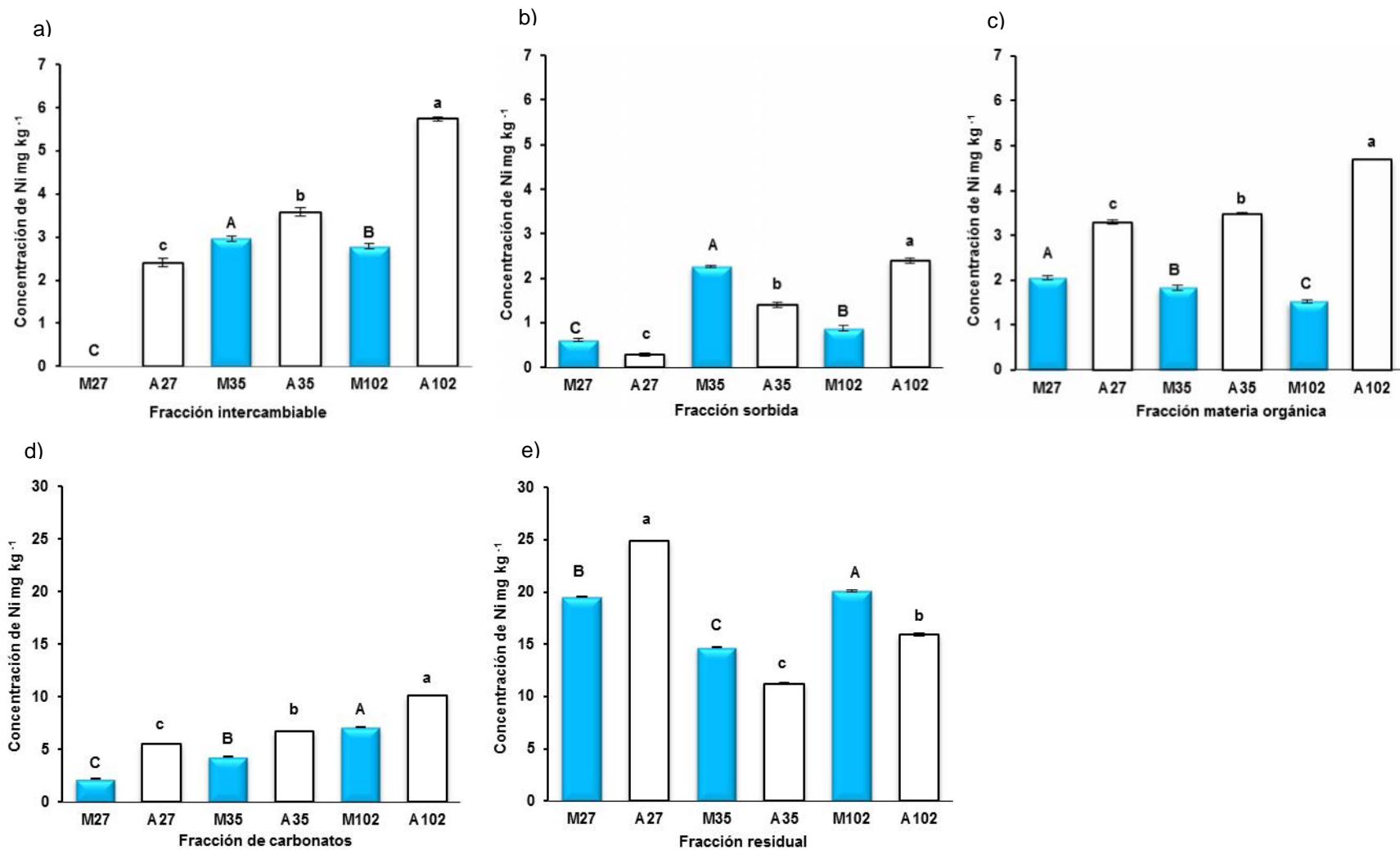


Figura 23. Comparación de fracciones de níquel (a) intercambiable, (b) sorbida, (c) orgánica, (d) carbonatos y (e) residual, con diferente antigüedad (años) de riego con aguas residuales en parcelas de maíz (M) y alfalfa (A). Letras distintas entre zonas muestran diferencias significativas según Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

En la fracción orgánica (c) el tiempo de riego influye, ya que en la zona con menor tiempo hay mayor cantidad y esta disminuye conforme aumenta el tiempo de riego, así mismo en la fracción de carbonatos (d) esto ocurre de forma inversa, la parcela de 27 años es donde menos cantidad se encontró y esta va incrementando con relación al tiempo. Para la residual (e) también hay incremento no muy marcado, ya que la parcela con mayor concentración es la de 102 años y la de menor la de 35 años. Los resultados obtenidos coinciden con lo observado por González-Flores *et al.*, (2011) quienes reportan que existe un incremento-decremento del Ni alternado con el paso del tiempo, esto ocasiona que cuando decrece en la fracción intercambiable se incrementa la fracción reducible y viceversa.

En suelos cultivados con alfalfa el Ni se incrementa conforme aumenta el tiempo de riego en las fracciones intercambiable, sorbida, orgánica y carbonatos (a,b,c,d). En la fracción residual la zona de 27 años tiene mayor acumulación y la de 35 años menor. Los suelos cultivados con alfalfa fueron los que tuvieron mayor concentración de este elemento en todas las fracciones.

El factor pH influye en la movilidad de elementos en el suelo, Cruz-Guzmán, (2007) menciona que el pH es un parámetro importante en la movilidad y adsorción en la mayoría de los elementos traza, éstos tienden a estar disponibles a pH ácido y que en pH moderadamente alcalino se produce la precipitación de elementos traza formando complejos con los carbonatos e hidróxidos; las parcelas de estudio tiene un pH alcalino de 7.89 a 8.24 por lo que los elementos traza se encuentran en mayor porcentaje en la fracciones estables.

3.6.10 Distribución de plomo en las fracciones del suelo con relación a la antigüedad de riego.

Para Pb el ANDEVA, reporta diferencias altamente significativas en las cinco fracciones del suelo con relación al tiempo de riego. Todas las fracciones tienen alto nivel de asociación y bajos coeficientes de variación (Cuadro 37). La concentración en las fracciones varía en función del tiempo de riego y en algunas fracciones hay diferencia dependiendo del cultivo establecido.

Cuadro 37. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de comparaciones de fracciones de plomo (F1 intercambiable, F2 sorbida, F3 orgánica, F4 carbonatos y F5 residual) con relación al tiempo de riego de suelos cultivado con maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas

Zona	σ^2	R^2	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
MF1	0.0024	0.999	0.522	0.1241	7844.94	0.0001	**
MF2	0.0010	0.999	1.314	0.0803	933.70	0.0001	**
MF3	0.0032	0.999	1.892	0.1429	2224.24	0.0001	**
MF4	0.0100	0.999	0.737	0.2516	27004.71	0.0001	**
MF5	0.0092	0.999	0.567	0.2406	48125.93	0.0001	**
AF1	0.0014	0.999	0.681	0.0948	1658.10	0.0001	**
AF2	0.0043	0.999	1.317	0.1643	5245.18	0.0001	**
AF3	0.0042	0.997	5.308	0.1615	913.80	0.0001	**
AF4	0.0070	0.999	0.359	0.2096	78268.81	0.0001	**
AF5	0.0081	0.983	0.327	0.2256	183.23	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R^2 = Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

La Figura 24 muestra la prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$), el Pb se comporta diferente entre los dos cultivos. En las parcelas de maíz existe tendencia a incrementar este elemento con relación al tiempo en las fracciones intercambiable, sorbida, carbonatos y residual (a,b,d,e), encontrándose mayor acumulación en las parcelas con mayor antigüedad de riego y menor en la zona de 27 años. Para la fracción orgánica (c) no existe esta tendencia, en esta fracción las zonas de 27 y 35 son iguales estadísticamente con mayor acumulación de Pb. Lo que implica que Pb^{2+} desplazable con K^+ es mayor que el Pb quelatado; sin embargo, el Pb unido a las fracciones de carbonatos y residual es mayor.

En suelos cultivados con alfalfa, las fracciones intercambiable y orgánica (a,c) tienen tendencia a incrementar con relación al tiempo, de igual forma en las fracciones sorbida y unida a carbonatos (b,d) existe esta misma tendencia pero no muy definida, encontrándose mayor concentración de Pb en la parcela de 102 años. La fracción residual (e) es diferente, pero también hay tendencia a incrementar con relación al tiempo de riego, las zonas de 27 y 35 iguales estadísticamente con menor acumulación de Pb.

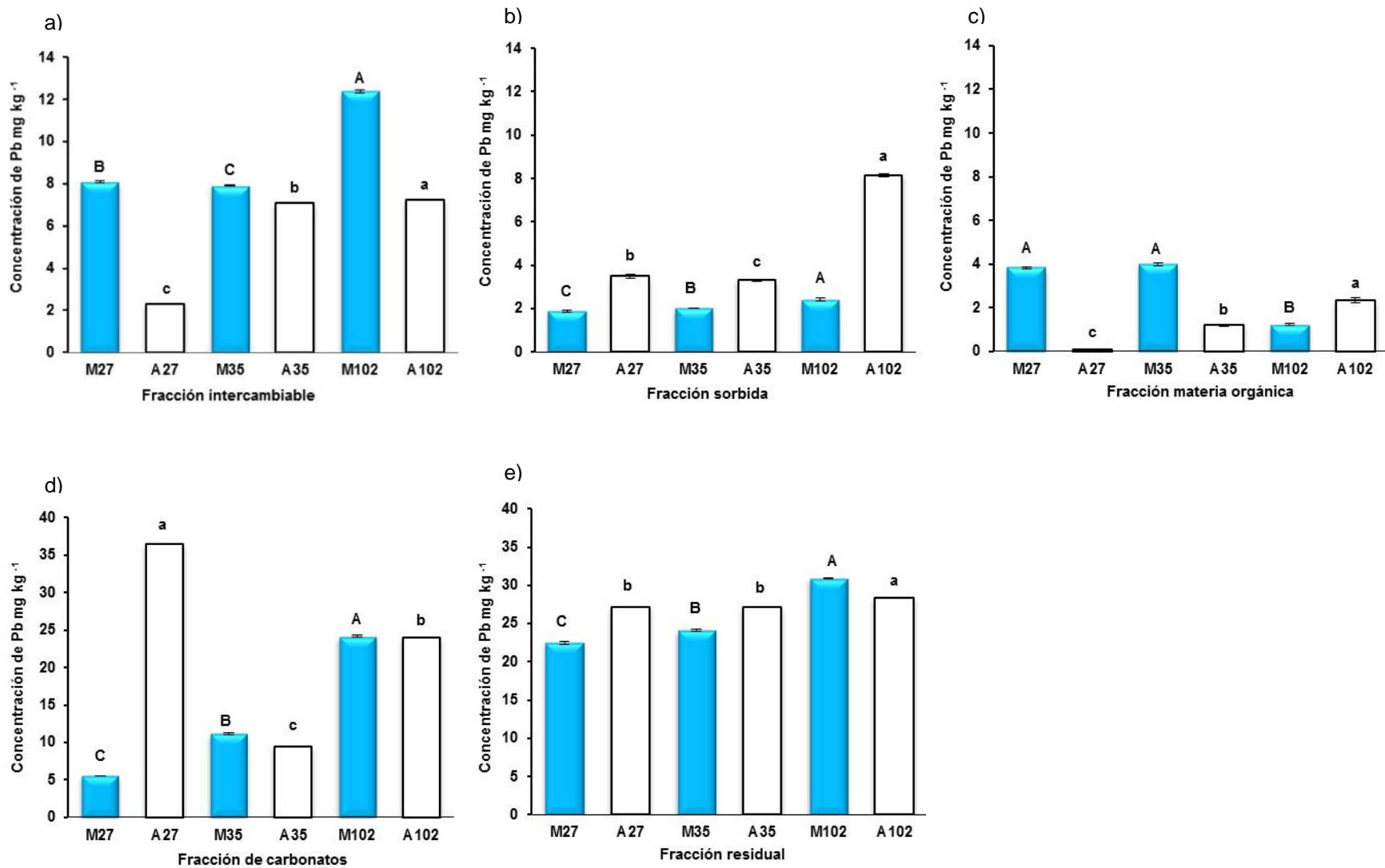


Figura 24. Comparación de fracciones de plomo (a) intercambiable, (b) sorbida, (c) orgánica, (d) carbonatos y (e) residual, con diferente antigüedad (años) de riego con aguas residuales en parcelas de maíz (M) y alfalfa (A). Letras distintas entre zonas muestran diferencias significativas según Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

De acuerdo con los resultados experimentales mostrados, encontramos mayor porcentaje en las fracciones disponibles en las zonas con menor tiempo de riego y conforme aumenta el tiempo disminuye y aumenta el porcentaje en las fracciones estables. Esto concuerda con los hallazgos de González-Flores *et al.* (2011) quienes reportan que cuando aumentó la antigüedad de aplicación de biosólidos, el porcentaje de Pb en la fracción intercambiable decreció y se incrementó en las fracciones reducible y oxidable. Así mismo éstos autores reportan que la distribución de Cu, Pb y Zn obtenida por extracción secuencial en suelo agrícola con pH neutros, enmendados con biosólidos de origen municipal, están distribuidos en su mayor parte en las fracciones estables (oxidable y residual). Cruz-Guzmán (2007) mencionó que el Pb a un pH menor de 8 está en forma de Pb^{2+} lo cual es disponible para la planta, pero con pH mayor de 8 se encuentra como $PbCO_3$, de esta forma química está estable en el suelo.

3.6.11 Distribución de cadmio en las fracciones del suelo con relación a la antigüedad de riego.

Con base en el ANDEVA, la relación que existe entre la concentración de Cd en las fracciones (intercambiable, sorbida, orgánica, carbonatos y residual) del suelo con relación al tiempo de riego es altamente significativa, esto es, que al menos una zona es diferente, con excepción de la fracción orgánica de los suelos cultivados con alfalfa donde no se encontraron diferencias. Así mismo todas las zonas tienen alto nivel de asociación y bajos coeficientes de variación (Cuadro 38).

De acuerdo a la prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$), en las parcelas de maíz, las fracciones intercambiable, sorbida y residual se comporta de la misma manera, Figura 23 a,b,e, la zona de 35 años es donde hay mayor acumulación de Cd y la de 27 años menor. En la fracción orgánica (c) las zonas de 35 y 102 son iguales estadísticamente con mayor acumulación. La fracción de carbonatos (d) tiene relación con el tiempo de riego, ya que este elemento se va incrementando conforme aumenta el tiempo, habiendo mayor concentración en la parcela con mayor antigüedad de riego.

Cuadro 38. ANDEVA y prueba de comparación de medias Tukey ($\alpha=0.05$) de comparaciones de fracciones de cadmio (F1 intercambiable, F2 sorbida, F3 orgánica, F4 carbonatos y F5 residual) con relación al tiempo de riego de suelos cultivado con maíz (M) y alfalfa (A) de tres zonas

Zona	σ^2	R^2	C.V.	DMS	F- calculada	Pr F	Significancia
MF1	0.0016	0.977	5.09	0.1009	131.84	0.0001	**
MF2	0.0012	0.973	13.59	0.0884	110.71	0.0001	**
MF3	0.0019	0.922	5.27	0.1105	35.47	0.0001	**
MF4	0.0019	0.994	3.98	0.0109	535.78	0.0001	**
MF5	0.0030	0.999	6.84	0.1582	71.56	0.0001	**
AF1	0.0022	0.973	3.12	0.1166	111.92	0.0001	**
AF2	0.0005	0.974	7.91	0.0582	113.11	0.0001	**
AF3	0.0014	0.365	8.37	0.0948	1.73	0.2554	NS
AF4	0.0010	0.993	2.08	0.0805	448.69	0.0001	**
AF5	0.0040	0.988	5.35	0.1589	247.86	0.0001	**

**= Altamente significativo σ^2 = Varianza R^2 = Coef. de determinación C.V.= Coeficiente de variación DMS= Diferencia media significativa

En las parcelas de alfalfa, las fracciones sorbida, orgánica y residual el Cd se encuentra de forma diferente, ver Figura 25 b,c,e. En la fracción sorbida (b), los suelos de las zonas de 35 y 102 son iguales con menor acumulación, en la fracción orgánica todas las parcelas son iguales estadísticamente y en la fracción residual hay mayor acumulación en la zona de 35 años y menor en la de 102 años. Las fracciones intercambiable y carbonatos (a,d) tienen relación con el tiempo de riego, debido a que éstos elementos se va incrementando con el tiempo, habiendo mayor concentración en la parcela con más antigüedad de riego.

Calvo de Anta, (1997) mencionó que la coprecipitación de elementos traza sobre carbonatos es muy importante en suelos de zonas semiáridas y áridas (suelos formados a partir de calcitas), en el caso del Cd la precipitación del CdCO_3 , puede ir acompañada por la adsorción química del Cd y remplazamiento de este por sustitución isomórfica en el cristal de la calcita, así mismo es fuertemente adsorbido por la materia orgánica del suelo y los coloides inorgánicos; en suelos ácidos aumenta considerablemente su biodisponibilidad para las plantas.

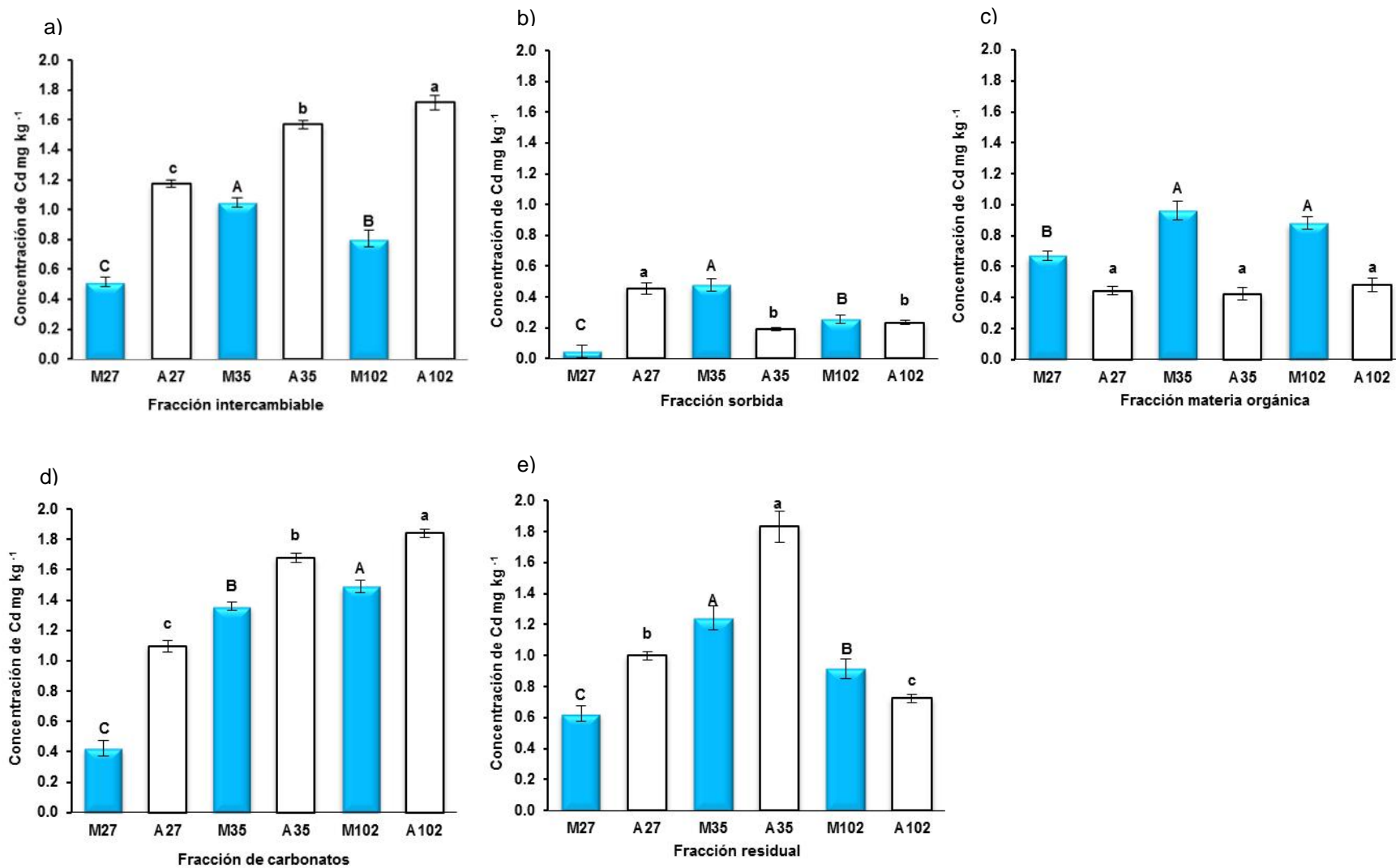


Figura 25. Comparación de fracciones de cadmio (a) intercambiable, (b) sorbida, (c) orgánica, (d) carbonatos y (e) residual, con diferente antigüedad (años) de riego con aguas residuales en parcelas de maíz (M) y alfalfa (A). Letras distintas entre zonas muestran diferencias significativas según Tukey ($\alpha=0.05$). Las barras representan la desviación estándar.

Las fracciones, reactivos y tiempos establecidos depende del tipo de método de extracción. Vilar (2003) comparó tres métodos de fraccionamiento (Tessier 1979, Gomes 1997 y Sposito 1989), donde encontró diferencias significativas, debido a la variación de las soluciones empleadas. El método de Sposito y Gomes usan soluciones alcalinas para la fracción orgánica, según Bohn *et al.* (1985) estas extraen selectivamente ácidos húmicos y fulvicos, despreciando otras formas orgánicas no humificadas por lo que se extrajeron bajas cantidades en esta fracción.

En el estudio de Vilar, el método de Gomes proporcionó los más bajos valores de extracción; el método de Sposito, mostró buena capacidad extractante en tres de sus fracciones, sin embargo, para la segunda y la quinta los resultados fueron muy inferiores a los obtenidos con el método de Tessier, estas diferencias se explican por los reactivos empleados, agua destilada, con nula capacidad extractante y HNO₃ 4M, sin poder para disolver las redes de silicatos.

Con base en los resultados obtenidos se puede decir que las fracciones disponibles de los elementos traza tienen diferente comportamiento; aparentemente la variación es fuertemente afectada por el manejo del suelo. Depende del tipo de cultivo que se haya producido (demanda de nutrientes), manejo agronómico en cada parcela (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, por el material parental que tienen las zonas; los elementos Zn, Ni, Pb y Cd se han ido incrementando con relación al tiempo de riego, teniendo mayor concentración en las parcelas de 102 años, con excepción de Pb en alfalfa.

Por las diferencias observadas entre las parcelas cultivadas con maíz y alfalfa y en función del tiempo de riego, es necesario hacer algunas acotaciones:

El manejo del suelo es un factor que influye fuertemente en el resultado del análisis de elementos; por una parte esta la labranza que es más frecuente en las parcelas donde se establecen cultivos como el maíz que requiere mezclado mecánico del cultivo al menos tres veces durante el ciclo vegetativo; hay mayor aireación y modificación de los procesos de adsorción y oxidación de la materia orgánica que ingresa con el agua residual y a la cual se esperaba que estuvieran asociados los elementos traza. Durante la mezcla del suelo en la labranza hay una disolución de la concentración de elementos traza contenidos en las capas superficiales con la parte baja del suelo arable. El depósito de materia suspendida arrastrada por el agua es diferencial en la parcela y se esperaba fuera mayor en la superficie más próxima a la entrada del agua al predio.

En el caso del cultivo de alfalfa, no se espera que haya mezcla mecánica del suelo, después de la germinación, pues no hay labranza durante los años que dure el cultivo. Esto tiene implicaciones importantes en la sedimentación del material acarreado con el agua; para las condiciones de óxido reducción del suelo y las reacciones que le ocurren a los elementos; la tasa de mineralización de la materia orgánica introducida; la adsorción de elementos en la fracción mineral y la difusión en los microagregados del suelo. Además de la poca mezcla del suelo mientras dura el cultivo y la frecuencia e intensidad de riego. Por otra parte esta el efecto del cultivo sobre los procesos del suelo como es el aporte de la materia orgánica y la calidad de la misma, el efecto de la rizósfera y los exudados de la misma sobre los cambios en el suelo.

Todo esto implica que existan muchos factores de variación en campo que afectan fuertemente los resultados analíticos; aunado a esto, no esta la certeza de que las parcelas tengan el tiempo de riego real registrado en las oficinas del distrito de riego, además del historial del manejo del suelo y riego. Estas variaciones han quedado incluidas en el error experimental durante el análisis estadístico y se refleja en la variabilidad de los datos en las parcelas con distinto tiempo de riego y entre las fracciones y cultivos. Por otra parte esta la variación natural de las propiedades de los suelos, que al menos fueron la causa de no observar una tendencia constante del incremento en el contenido de metales residuales en función del tiempo de riego.

Todas estas fuentes de variación podrían ayudar a explicar porque en las parcelas con mayor tiempo de riego (102 años) la concentración de elementos traza en las fracciones fue menor que en las parcelas con 35 años de riego. Además para explicar porque no se observó una tendencia clara y constante en el incremento de la concentración en función del tiempo.

Yan *et al.* (1999) mencionan que para evaluar la precisión de los resultados obtenidos en el fraccionamiento, consiste en comparar la suma de las distintas fracciones con la concentración total determinada experimentalmente; los resultados obtenidos son considerados satisfactorios si la suma de las fracciones extraídas se encuentra en un rango de variación no superior a $\pm 10\%$ del valor total de la muestra inicial.

La eficiencia que se obtuvo al usar el método de Sposito en este trabajo fue para Cu de 86% a 99%, Zn de 99%, Ni de 86% a 99%, Pb 91% a 98% y Cd 83% a 99%, por lo que se considera este método satisfactorio para suelos agrícolas, pero para mayor extracción se sugiere modificar el extractante utilizado en la fracción sorbida. Otra ventaja de esta secuencia de extracción es la baja toxicidad de los reactivos.

La concentración de elementos traza en la planta y elementos extractables en el suelo esta relacionada con las fracciones disponibles (intercambiable, sorbida y orgánica) y en teoría debe ser inversa a la concentración encontrada en las fracciones estables (carbonatos y residual), las cuales se relacionan con el contenido total en el suelo, es por ello que se realizaron correlaciones entre fracciones, elementos traza en la planta y suelo (Cuadro 39 y 40). Es importante mencionar que solo se incluyeron las correlaciones que se consideraron significativamente.

Con base en el análisis de correlación de Pearson, en suelos cultivados con maíz la concentración total de Cu, Zn, Pb y Cd en suelo esta correlacionada con la fracción de carbonatos y residual, así como el Ni total con la fracción de carbonatos. El Cu, Zn, Ni y Pb extractable aumenta en función del incremento de la fracción orgánica, su disponibilidad esta fuertemente relacionada con el contenido total en el suelo (Cuadro 39).

Cuadro 39. Correlación de elementos traza extractables (EX) y totales (ET) en suelo rizosférico y materia vegetal (MV), con fracciones (F1 intercambiable, F2 sorbida, F3 orgánica, F4 carbonatos y F5 residual) del suelo en cultivo de maíz.

Elemento		Pr > F	Línea de tendencia	Significancia
Cobre				
ET-F4	0.99929	<.0001	$y = 2.7169x + 6.4887$	**
ET-F5	0.99097	<.0001	$y = 7.0846x - 33.524$	**
EX-F3	0.99831	<.0001	$y = 0.2668x - 0.5176$	**
EX-F4	0.99949	<.0001	$y = 0.389x - 1.1184$	**
EX-F5	0.99041	<.0001	$y = 1.0135x - 6.8403$	**
MV-F3	0.90958	<.0001	$y = 0.3507x + 4.4923$	**
MV-F4	0.88744	<.0001	$y = 0.4983x + 3.821$	**
MV-F5	0.93844	<.0001	$y = 1.3859x - 4.3085$	**
Zinc				
ET-F4	0.93266	<.0001	$y = 2.3584x + 48.106$	**
ET-F5	0.94823	<.0001	$y = 1.6785x - 27.998$	**
EX-F2	0.84637	<.0001	$y = 78.991x - 3.1135$	**
EX-F3	0.99898	<.0001	$y = 7.5171x - 4.0202$	**
EX-F4	0.97245	<.0001	$y = 0.8156x - 7.0679$	**
EX-F5	0.95587	<.0001	$y = 0.5612x - 32.066$	**
MV-F5	0.83457	<.0001	$y = 1.9817x - 12.417$	**
Níquel				
ET-F4	0.76447	0.024	$y = 1.4335x + 23.423$	**
EX-F3	0.99898	<.0001	$y = -1.0869x + 2.7153$	**
EX-F4	0.91572	<.0001	$y = 0.1209x + 0.2066$	**
MV-F3	0.84143	<.0001	$y = -30.87x + 118.59$	**
MV-F4	0.90087	<.0001	$y = 3.6259x + 46.457$	**
Plomo				
ET-F4	0.98817	0.016	$y = 1.4746x + 37.204$	**
ET-F5	0.98579	0.022	$y = 3.1501x - 24.086$	**
EX-F1	0.90829	<.0001	$y = 0.4995x - 2.7638$	**
EX-F3	0.90295	<.0001	$y = -0.8096x + 4.4184$	**
EX-F4	0.99446	<.0001	$y = 0.1454x - 0.0051$	**
EX-F5	0.97530	<.0001	$y = 0.3054x - 5.9138$	**
MV-F1	0.80885	<.0001	$y = 1.3247x + 17.003$	**
MV-F2	0.83736	<.0001	$y = -0.8908x + 31.747$	**
MV-F3	0.72387	<.0001	$y = -2.1505x + 36.06$	**
MV-F5	0.77798	<.0001	$y = 0.7264x + 10.808$	**
Cadmio				
ET-F4	0.91686	0.016	$y = 2.4902x + 1.9946$	**
ET-F5	0.89993	0.022	$y = 4.5149x + 0.5237$	**
MV-F1	0.80885	<.0001	$y = 0.0231x + 0.0298$	**
MV-F2	0.83736	<.0001	$y = 0.0301x + 0.0403$	**
MV-F3	0.72387	<.0001	$y = 0.0367x + 0.0174$	**
MV-F5	0.77798	<.0001	$y = 0.0202x + 0.0293$	**

= Coeficiente de correlación Pearson > 0.70

Así mismo el Cu, Zn, Ni y Pb extractable se incrementa al aumentar la concentración en la fracción unida a carbonatos; lo que implica que parte de estos elementos extraídos provienen de los carbonatos disueltos con el DTPA, lo que sugiere que el contenido de carbonatos en el suelo influye fuertemente su disponibilidad. También estos elementos se correlacionaron con la fracción residual, lo que sugiere que al extraer con DTPA una parte de lo que se considera residual pudiera ser liberado. En el caso del Zn extractable se asocia con el Zn en la fracción sorbida lo que implica que al aumentar el Zn sorbido en el suelo, se esperaría un incremento del extractable o disponible para las plantas.

De los elementos encontrados en material vegetal de maíz se observó correlación de Ni con la fracción de carbonatos y orgánica; Pb y Cd con las fracciones intercambiable, sorbida, orgánica y unida a carbonatos; Cu con las fracciones orgánica, carbonatos y residual; y Ni con la fracción residual, estas fracciones son determinantes en la disponibilidad de estos elementos para las plantas.

El análisis de correlación de Pearson para cultivo de alfalfa (Cuadro 40), muestra que la concentración total de Cu, Zn y Ni tiene alta correlación con la fracción de carbonatos y residual, así como Pb y Cd total con la fracción unida a carbonatos. Al correlacionar Cu extractable con las fracciones asociadas a materia orgánica, carbonatos y residual se observó alta correlación, lo que aparentemente implica que parte de los carbonatos y de la fracción residual fueron disueltos al hacer la extracción. El Zn extractable se correlacionó de forma inversa y relación lineal negativa con todas las fracciones.

El Pb extractable tiene correlación negativa con la fracción intercambiable, pero positiva con la fracción unida a carbonatos, lo que implica que gran cantidad de Pb disponible se encuentra unido a los carbonatos. El Ni extractable tiene alta correlación la fracción residual y Cd extractable con la fracción sorbida.

Respecto a los elementos en tejido vegetal, el Cu tiene alta correlación con las fracciones sorbida, orgánica, carbonatos y residual; pero la concentración de Zn vegetal tiene una correlación negativa con todas las fracciones, lo que quiere decir que la planta lo absorbe del agua de riego antes de que entre al suelo. El Pb tuvo alta correlación con las fracciones intercambiable, sorbida y residual. Esto tiene implicaciones importantes como es el hecho de la variación fuerte entre las parcelas;

variación dependiendo del uso ya que el patrón de correlación no se repitió en ambos cultivos y la variación entre el mismo tiempo de riego con agua residual.

Cuadro 40. Correlación de elementos extractables (EX) y totales (ET) en suelo rizosférico y materia vegetal (MV), con fracciones (F1 intercambiable, F2 sorbida, F3 orgánica, F4 carbonatos y F5 residual) del suelo en cultivo de alfalfa.

Elemento		Pr > F	Línea de tendencia	Significancia
Cobre				
ET-F4	0.99358	<.0001	$y = 3.4766x + 1.4257$	**
ET-F5	0.94116	<.0001	$y = 4.398x - 11.346$	**
EX-F3	0.99862	<.0001	$y = 0.3229x - 1.3458$	**
EX-F4	0.98862	<.0001	$y = 0.505x - 1.8704$	**
EX-F5	0.92734	<.0001	$y = 0.6327x - 3.6526$	**
MV-F2	0.72780	<.0001	$y = 48.533x - 0.2748$	**
MV-F3	0.97498	<.0001	$y = 0.3255x - 0.7729$	**
MV-F4	0.99258	<.0001	$y = 0.5236x - 1.4642$	**
MV-F5	0.99127	<.0001	$y = 0.6982x - 3.8099$	**
Zinc				
ET-F4	0.99560	<.0001	$y = 10.01x - 340.88$	**
ET-F5	0.99900	<.0001	$y = 4.1057x - 222.58$	**
EX-F1	-0.96850	<.0001	$y = -6.1695x + 18.537$	**
EX-F2	-0.94431	<.0001	$y = -38.059x + 23.241$	**
EX-F3	-0.97305	<.0001	$y = -2.358x + 18.676$	**
EX-F4	-0.99204	<.0001	$y = -0.2345x + 25.382$	**
EX-F5	-0.99992	<.0001	$y = -0.0966x + 22.667$	**
MV-F1	-0.87696	<.0001	$y = -9.6842x + 36.084$	**
MV-F2	-0.83594	<.0001	$y = -58.467x + 43.023$	**
MV-F3	-0.89659	<.0001	$y = -3.7683x + 36.548$	**
MV-F4	-0.92956	<.0001	$y = -0.3811x + 47.684$	**
MV-F5	-0.96636	<.0001	$y = -0.162x + 43.919$	**
Níquel				
ET-F4	0.81029	0.024	$y = 1.7174x + 19.701$	**
EX-F5	0.75490	<.0001	$y = 0.039x + 0.3884$	**
Plomo				
ET-F4	0.83599	0.016	$y = 11.178x - 241.29$	**
EX-F1	-0.78362	<.0001	$y = -0.7462x + 7.6384$	**
EX-F4	0.99705	<.0001	$y = 0.1977x - 1.1132$	**
MV-F1	0.74221	<.0001	$y = 1.5344x + 22.658$	**
MV-F2	0.84231	<.0001	$y = 1.7872x + 22.285$	**
MV-F5	0.86679	<.0001	$y = 7.1002x - 164.29$	**
Cadmio				
ET-F4	0.79597	0.016	$y = 2.3896x + 1.8098$	**
EX-F2	0.88337	0.022	$y = 1.5548x - 0.1178$	**

= Coeficiente de correlación Pearson > 0.70

3.7 CONTRASTE DE HIPOTESIS CON RESULTADOS

La Hipótesis de esta investigación fue: “La concentración de elementos traza en la fracción residual se incrementa en suelos con mayor tiempo de riego cultivados con alfalfa y maíz”. Esta hipótesis se rechaza porque solo en el cultivo de maíz se incrementaron todos los elementos traza estudiados, pero en cultivo de alfalfa también Cu y Pb se incrementaron en la fracción residual.

La primer hipótesis particular fue: La concentración del Cu en las fracciones residual y orgánica se incrementa con el paso del tiempo en suelos cultivados con alfalfa y maíz”, la cual se rechaza. Lo anterior se comprueba en la Figura 21 donde se puede observar que solo en el cultivo de maíz se incrementó pero en el de alfalfa no.

La segunda hipótesis particular fue: “La concentración de elementos traza totales, extractables y en material vegetal tienen relación con las fracciones en suelos cultivados con alfalfa y maíz”. Al utilizar correlación de Pearson para analizar la relación entre las concentraciones en suelo y material vegetal con las fracciones del suelo, se encontró alta correlación positiva entre la fracción de carbonatos y residual con la concentración total, así como las fracciones intercambiable, sorbida, orgánica, carbonatos y residual con la concentración extractable y en material vegetal, pero cada elemento se comporta de manera distinta, por ende la hipótesis no se rechaza.

En suelos cultivados con maíz, existe alta correlación entre la fracción de carbonatos y residual con la concentración de Cu, Zn, Pb y Cd total. Sin embargo en suelos cultivados con alfalfa, la concentración total de Cu, Zn y Ni tiene alta correlación con la fracción unida a carbonatos y residual.

El Cu extractable se correlacionó con las fracciones asociadas a materia orgánica, carbonatos y residual en los dos cultivos. Zinc extractable tiene correlación negativa con todas las fracciones en cultivo de alfalfa, pero en maíz la correlación es positiva. El Pb extractable tiene correlación negativa con la fracción intercambiable, pero positiva con la fracción unida a carbonatos en alfalfa, sin embargo en maíz su correlación fue

positiva con las fracciones intercambiable, orgánica, carbonatos y residual. El Ni extractable tiene alta correlación con la fracción orgánica y unida a carbonatos en cultivo de maíz, pero en alfalfa este elemento se correlacionó con la fracción residual, así como el Cd extractable con la fracción sorbida.

En tejido vegetal el Cu tiene alta correlación con las fracciones orgánica, carbonatos y residual en los dos cultivos. Las correlaciones que existen con la concentración en plantas de alfalfa son: Cu con las fracciones orgánica, carbonatos y residual. Plomo con las fracciones intercambiable, sorbida y residual, pero la concentración de Zn tiene correlación negativa con todas las fracciones. La concentración de Cu en material vegetal de maíz esta correlacionada con las fracciones orgánica, carbonatos y residual. Así como el Pb y Cd en con las fracciones intercambiable, sorbida, orgánica y residual.

3.8 CONCLUSIONES

- Los objetivos planteados para esta investigación se cumplieron.
- La Hipótesis “La concentración de los elementos traza en la fracción residual se incrementa en los suelos con mayor tiempo de riego en suelos cultivados con alfalfa y maíz” se rechaza.
- Con base en los resultados obtenidos los elementos traza tienen una tendencia diferente en las fracciones disponibles, esto depende del tipo de cultivo que se haya producido (demanda de nutrientes), manejo agronómico (aportación de materia orgánica y fertilización), tiempo y cantidad de agua que se utilice para riego (lamina de riego), características físicas y químicas del suelo (textura, pH, cantidad de materia orgánica, fosfatos, carbonatos y material parental) de cada parcela.
- El factor tiempo de riego se ve reflejado en las fracciones estables, por el tipo de suelos alcalinos que tienen las zonas, los elementos cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio se han incrementado en las fracciones de carbonatos y residual con relación al tiempo de riego, teniendo mayor concentración de éstos la zona de 102 años en suelos cultivados con maíz. También los elementos cobre, zinc y

cadmio se han ido incrementando en la fracción orgánica, así como plomo y zinc en la fracción sorbida.

- En suelos cultivados con alfalfa existe una mayor variabilidad en el comportamiento de los elementos traza en las fracciones disponibles y estables. El plomo se ha ido incrementando en las fracciones intercambiable, sorbida, orgánica y residual con la antigüedad de riego, así mismo el cobre en las fracciones orgánica, carbonatos y residual; níquel en la fracción intercambiable, sorbida, orgánica y carbonatos; y el cadmio en las fracciones intercambiable y residual.
- El cobre se encontró en mayor concentración en las fracciones orgánica, carbonatos y residual en los dos cultivos
- En suelos cultivados con maíz, existe alta correlación entre la fracción de carbonatos y residual con la concentración de cobre, zinc, plomo y cadmio total. Sin embargo en suelos cultivados con alfalfa, la concentración total de cobre, zinc y níquel tiene alta correlación con la fracción unida a carbonatos y residual.
- Se correlacionó cobre extractable con las fracciones asociadas a materia orgánica, carbonatos y residual en los dos cultivos. El zinc extractable tiene correlación negativa con todas las fracciones en cultivo de alfalfa, pero en maíz la correlación fue positiva.
- El Pb extractable tiene correlación negativa con la fracción intercambiable, pero positiva con la fracción unida a carbonatos en alfalfa, sin embargo en maíz su correlación fue positiva con las fracciones intercambiable, orgánica, carbonatos y residual.
- El cobre en tejido vegetal, tiene alta correlación con las fracciones orgánica, carbonatos y residual en los dos cultivos. En plantas de alfalfa la concentración de zinc tiene correlación negativa con todas las fracciones.
- La concentración de plomo y cadmio en material vegetal de maíz, tiene alta correlación con las fracciones intercambiable, sorbida, orgánica y residual.

3.9 BIBLIOGRAFÍA

- Abollino, O., M. Aceto, M. Malandrino, E. Mentaste, C. Sarzanini and R. Barberis. 2002. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemosmetric investigation of pollutant profiles. *Environ. Pollut.* 119:177-93.
- Adriano, C. D., 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York.
- Adriano, C. D., 2001. Trace elements the terrestrial environment. Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals. Springer-Verlag.
- Alloway, B. J., 1995. Heavy metals in soils. Chapman and Hall.
- Almás-Asgeir, R., B. McBride-Murray and R. Sing-Bal. 2000. Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter. *Soil Sci.* 165:250-259.
- Angelova, V., R. Ivanova, V. Delibaltova, K. Ivanov. 2004. Bioaccumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp). *Ind. Crop. Prod.* 19:197-205.
- Banat, K. M., F. Howari and A. A. Al-Hamad. 2005. Heavy metals in urban soil of central jordan: Should we worry about their environmental risks. *Environ. Res.* 97:258-273.
- Barrios, M. y S. Longa, 2007. Extracción secuencial de níquel, cromo y zinc en un suelo de la Cuenca del Lago de Valencia y su acumulación en plantas de sorgo. *Rev. Fac. Agron.* 24:739-762.
- Basta, N. T., J. A. Ryan and R. L. Chaney. 2005. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *Environ. Qual.* 34:49-63.
- Bohn, H.L., B.L. McNeal, and G.A. OConnor. 1985. *Soil Chemistry*. 2nd edition. Wiley, New York.
- Brown, G. E. and G. A. Parks. 2001. Sorption of trace elements on mineral surface: Modern perspectives from spectroscopic studies and comments on sorption in the marine environment. *Int. Geol. Rev.* 43:963-1073.
- Calvo de Anta, R. 1997. El Conocimiento del suelo como principio básico de la gestión de los suelos contaminados. 50 Aniversario de la Sociedad Española de la Ciencia del Suelo. Ponencias: 211:239.

- Cappuyns, V., R. Swennen and M. Niclaes. 2007. Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb–Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *J. Geochem. Explor.* 93:78-90
- Cheng, H. M., C. R. Zheng, C. Tu and D. M. Zho. 2001. Studies on loading capacity of agricultural soils for heavy metals and its applications in China. *Appl. Geochem.*16:397-1403.
- Covelo, E.F., F.A. Vega and M.L. Andrade. 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individuals soil components. *J. Hazard Mater.* 140:437-451.
- Cruz-Guzmán M. A., 2007. La contaminación de suelos y aguas: su prevención con nuevas sustancias naturales. Universidad de Sevilla.
- Dhoom, R. T. and G. J. Evans. 1998. Evaluation of uranium and arsenic retention by soil from a low level radioactive waste management site using sequential extraction. *Appl. Geochem.* 13:415-420.
- Fassbender W. H., 1986. Química de suelos, con énfasis en suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, San José Costa Rica.
- Galán, E. 2000. The role of clay minerals in removing and immobilizing heavy metals from contaminated soils. 1:351-361. *In: Proceedings of the 1st Latin American Clay Conference*, C. Gomes ed. Funchal.
- García, I. y C. Dorronsoro, 2005. Contaminación por Metales Pesados Universidad de Granada., Departamento de Edafología y Química Agrícola. España.
- Gomes, P. C., M. P. F. Fontes, L. M. da Costa y E. S. Mendoca. 1997. Extracao fracionada de metais pesados em latos-solo vermelho-amarelo. *Rev. Bras. Cienc. Solo.* 21:453-551.
- González-Flores, E., M.A. Tornero-Campante, E. Sandoval-Castro, A. Pérez-Magaña y A. J. Gordillo-Martínez. 2011. Biodisponibilidad y fraccionamiento de metales pesados en suelos agrícolas enmendados con biosólidos de origen municipal. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27(4) 291-301.
- Han, F. X., A. Banin, W. L. Kingery, G. B. Triplett, L. X. Zhou, S. J. Zheng and W. X. Ding. 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Adv. Environ. Res.* 8:113-120.
- He, Z. L., Q. X. Zhou and Z. M. Xie. 1998. Chemical equilibrium of beneficial and pollution elements in soil. Chinese Environmental Science Press. Beijing.

- Hettiarchchi, G. M. and M. G. Pierzynski. 2002. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: Influence of plant growth. *J. Environ. Qual.* 31:564-573.
- Izquierdo, C., J. Usero and I. Gracia. 1997. Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the Souther Atlantic coast of Spain. *Mar. Pollut. Bull.* 34:123-128.
- Kabata-Pendias A. and H. Pendias. 2000. Trace elements in soils and plants Third. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Khalid R. A., R. P. Gambrell and W. H. Patrick, Jr. 1978 Chemical transformations of cadmium and zinc in Mississippi river sediments as influenced by pH and redox potential pp 45:417-433. *In: D.C. Adriano and I. L. Brisbin, Jr. (eds) Environmental Chemistry and Cycling processes.*
- Kiekens, L. 1990. Zinc pp 260-279 *In: B.J. Alloway (ed) Heavy metals in soil. Wiley, New York.*
- Krauskopf, K.B. 1983. Geoquímica de los micronutrientes. pp. 743. *In: Mortvedt, J.J., P.M. Giordano y W.L. Lindsay. Micronutrientes en la agricultura. AGT, Editor. México.*
- Legret, M. 1993. Speciation of heavy metals in sewages ludge and sludge amended soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51:161-165.
- Lindsay, W.L. 1972. Zinc in soils and plant nutrition. *Adv. Agron.* 24:147-186.
- Loeppert, R.H. 1986. Reactions of iron and carbonates in calcareous soils. *J. Plant. Nutr.* 9:195-214.
- Lucho-Constantino, C. A., F. Prieto-García, L. M. Del Razo, R. Rodríguez-Vázquez, H. M. Poggi-Varaldo. 2005. Chemical fractionation of boron and heavy metals in soils irrigated with wastewater in central México. *Agr. Ecosyst. Environ.* 108:57-71.
- McBride, M.B. 1989. Reaction controlling heavy metals solubility in Soils. *Adv. Soil Sci.* 10:1-56
- McBride, M. B. 1994. Environmental chemistry of soil. Oxford University Press. New York Oxford.
- Miller, W. P. 1994. Environmental considerations in land application of byproduct gypsum. pp. 183-208 *In: D. Carlan (Ed.) Agricultural Utilization of Urban and Industrial By-products. American Society of Agronomy. Madison, Wisconsin, USA.*
- Navarro B. S. y G. G. Navarro. 2003. Química agrícola. El suelo y los elementos químicos esenciales para la vida vegetal. Mundi-Prensa. Madrid, España.

- Newman, M. C. and C. H. Jagoe. 1994. Inorganic toxicants: Ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments pp 39-61. *In: Bioavailability-Physical, Chemical, and Biological Interactions*, CRC Press. Boca Raton, Florida.
- Obreza, A. T., A. K. Alva and D. U. Calvert. 1993. Citrus fertilizer management on calcareous soils. Circular 1127, Series of the Soil and Water Science Department. University of Florida. Gainesville, FL.
- Orabi, A. A., T. El-Kobbia and A. I. Fathi. 1985. Zinc-phosphorus relationship in the nutrition of corn plants (*Zea mays* L.) as affected by the total carbonate content of the soil. *Plant Soil*. 83:317-321.
- Orsag, V. 2010. El recurso suelo. Principios para su manejo y conservación. Foro boliviano de medio ambiente, Zeus.
- Ortega, T. E. 1981. Química de Suelos. Universidad Autónoma Chapingo, Departamento de suelos. México.
- Pagnanelli, F., E. Moscardini, V. Giuliano and L. Toro. 2004. Sequential extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity. *Environ. Pollut.* 132:189-201.
- Porta C. J., M. R. López-Acevedo y C. L. Roquero. 2003. Edafología para la agricultura y el medio ambiente. Ediciones Mundi-Prensa. Tercera edición. México.
- Porta C. J., M. R. López-Acevedo y R. M. Poch Claret. 2008. Introducción a la Edafología uso y protección del suelo. Ediciones Mundi-Prensa. México.
- Prieto, M.J., C. R. González, A. G. Román y F. G. Prieto, 2009. Contaminación y Fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelo y agua. *Trop. Subtrop. Agroecosyst.* 10:29-44.
- Prieto-García F., C. A. Lucho-Constantino, H. Poggi-Valardo, M. Álvarez-Suárez, E. Barrado-Esteban 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 Sum* 14:69-80.
- Ritchie G.S.P. and G. Sposito. 1995 Speciation in soils pp 201-233 *In: Chemical Speciation in the Environment*, A.M. Ure and C.M. Davidson (ed) Blackie Academic y professional, Glasgow.
- Sadiq, M. 1992. Toxic metal chemistry in marine environments. Marcel Dekker, Inc, New York.

- Senesi N. 1992. Metal-humic substance complexes in the environment. Molecular and mechanistic aspect by multiple spectroscopic approach. pp 429-496. *In*: Adriano D.C. (ed.) Biogeochemistry of Trace Metals. Lewis Publisher, Boca Raton, Florida, USA.
- Shuman L. M. 1999. Organic waste amendments effects on zinc fraction of two soils. *J. Environ. Qual.* 28:1442-1447.
- Sparks, D. L. 2003. Environmental soil chemistry. Academic Press. San Diego.
- Sposito, G. 1989. The chemistry of soil. Oxford Univesity Press. Nueva York, USA.
- Sposito, G., L.J. Lunch and A.C. Chang. 1989. Trace metal chemistry in arid zone field soil amended with sewage sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:260-264.
- Strawn D. G. y Sparks D. L. 2000. Effect of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64:144-156.
- Tessier, A., P. Campbell and M. Bisson. 1979. Sequential extractions procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51:844-851.
- Vilar, S., A. Gutiérrez, J. Antenezana, P. Carral y A. Alvarez. 2003. Estudio comparativo de diferentes métodos de extracción secuencial para metales pesados en suelos. *Boletin Geologico y Minero* 114:453-461.
- Villaescusa, J., E. Gutiérrez y G. Flores. 1997. Metales pesadod en fracciones geoquimicas de sedimentos de la region fronteriza de Baja California, Mexico y California, EUA. *Ciencias Marinas* 23:43-70.
- Volke, S. T., J. A. T. Velasco y D.A.P. de la Rosa. 2005. Suelos contaminados por metales y metaloides: Muestreo y alternativas para su remediación Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología. México, D.F.
- Yan, X. P., R. Kerrich, and M. J. Hendry. 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. *Chem. Geol.* 158:53-79.
- Yong, R. N., C.R. Galvez and Y. Phadungchewit. 1993. Selective sequential extraction analysis of heavy metal retention in soil. *Can. Geotech. J.* 30:834-847.

4. CONSIDERACIONES FINALES

4.1 CONCLUSIONES GENERALES

- Los objetivos de toda la investigación se cumplieron.
- La hipótesis general de esta investigación fue “Los elementos traza introducidos al suelo con el agua residual han saturado paulativamente las fracciones del suelo”, esta hipótesis no se rechaza. Lo anterior es debido que en los análisis estadísticos ANDEVAS, se muestran diferencias significativas ($\alpha=0.05$). Considerando de manera puntual los resultados se puede concluir que los elementos Cu, Zn, Ni, Pb y Cd se han ido incrementando en las fracciones de carbonatos y residual en suelos cultivados con maíz conforme aumenta la antigüedad de riego con aguas residuales, sin embargo en los suelos cultivados con alfalfa solo Cu, Ni y Cd han ido incrementando en la fracción de carbonatos; de la misma manera el Cu y Pb en la fracción residual (Figuras 21, 22, 23, 24 y 25).
- El uso de aguas residuales ha sido una alternativa para la producción de cultivos agrícolas en estas zonas con poca precipitación, sin embargo, por el uso indiscriminado de estas aguas, se ha incrementado la acumulación de elementos traza en los suelos agrícolas. Con base en los resultados de esta investigación podemos concluir que los elementos cobre, zinc, níquel, plomo y cadmio se encuentran en concentraciones más altas que las permisibles de manera diferente. Ejemplo de ello es: el cadmio total se encuentra en concentraciones más altas que las normales en el suelo, debido a que es un elemento poco móvil y no esencial para la planta. Sin embargo, níquel y plomo están disponibles en concentraciones más altas que las permisibles y el cobre y zinc se encuentran en altas concentraciones en las plantas de maíz y alfalfa. Pero debido a la diversidad de manejo agronómico y características fisicoquímicas del suelo, no se encontró una tendencia lineal con relación al tiempo de riego.

- El contenido total de elementos en el suelo expresa el grado de contaminación del mismo, sin embargo, el fraccionamiento nos permitió cuantificar la concentración y ubicación de los elementos en las fracciones del suelo, así mismo con el uso de esta técnica pudimos observar que la acumulación lineal con relación al tiempo de riego se ve reflejado en las fracciones estables del suelo en algunos elementos.

4.2 RECOMENDACIONES

- Informar a los productores de la zona de las ventajas y desventajas del uso de estas aguas, para concientizarlos en el uso racional en sus parcelas de cultivo.
- Para tener menor variabilidad en los resultados, realizar un estudio similar en parcelas que tengan historial de manejo similar e igual tiempo de riego, así como realizar perfiles para analizar la movilidad de estos elementos traza en todo el perfil e identificar el tipo de arcilla y material parental.
- Hacer análisis de agua para cuantificar el ingreso de elementos traza al suelo, para tener mayor precisión de la entrada, salida y acumulación de éstos en el suelo.
- Las conclusiones derivadas en este trabajo no son extrapolables a todos los tipos de suelos de la zona.
- Por la movilidad que tienen los elementos traza en el suelo como en las plantas, es necesario iniciar estudios que conduzcan a la recuperación de suelos contaminados, con ayuda de especies ornamentales y forestales con capacidad de acumular elementos traza, para minimizar los riesgos por exposición nociva.
- Construir plantas tratadoras de aguas residuales, para disminuir la concentración de elementos traza.