



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE BIOLOGÍA

**“Cadmio y níquel: biodisponibilidad en un suelo
encalado y bioacumulación en alfalfa
(*Medicago sativa* L.) en el Distrito de
Riego 003 Tula, Hidalgo, México”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
**DOCTORA EN CIENCIAS EN
BIODIVERSIDAD Y CONSERVACIÓN**

P R E S E N T A:
FLORA MARÍA CORNEJO OVIEDO

DIRECTORA: DRA. MARITZA LÓPEZ HERRERA

Mineral de la Reforma, Hidalgo

2012



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE BIOLOGÍA
DOCTORADO EN CIENCIAS EN BIODIVERSIDAD Y CONSERVACIÓN

M. EN A. JULIO CESAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que, después de revisar el trabajo titulado "**Cadmio y níquel: biodisponibilidad en un suelo encalado y bioacumulación en alfalfa (*Medicago sativa* L.) en el Distrito de Riego 003 Tula, Hidalgo, México**", que presenta la alumna del Doctorado en Ciencias en Biodiversidad y Conservación, **M. en C. Flora María Cornejo Oviedo**, el Comité Revisor de tesis ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Comité Revisor.

PRESIDENTE: Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval
SECRETARIO: Dr. Carlos Alexander Lucho Constantino
VOCAL: Dra. Maritza López Herrera
SUPLENTE: Dr. Rosa Icela Beltrán Hernández

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"
Mineral de la Reforma, Hgo., a 25 de mayo del 2012.

DR. ORLANDO AVILA POZOS
Director KCB I



AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico que me otorgó a través de la beca número 19904 para la realización de mis estudios de Doctorado.

Al Área Académica de Biología y al Área Académica de Química de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

A la Dra. Maritza López Herrera por su apoyo, dirección, asesoría y amistad brindados en el desarrollo del trabajo de investigación.

A la Dra. Rosa Icela Beltrán Hernández por su asesoría, apoyo y amistad que fueron fundamentales en el desarrollo del trabajo de investigación.

Al Dr. Otilio A. Acevedo Sandoval por la asesoría recibida y formar parte de mi consejo tutorial.

Al Dr. Carlos Alexander Lucho Constantino por su apoyo y asesoría.

Al Lic. Carlos Sepúlveda de la empresa Minera Industrial Case S. A. de C. V. por las facilidades otorgadas para la adquisición de la cal agrícola.

A la Dra. Claudia Elizabeth Moreno Ortega y al Dr. Arturo Sánchez González por su apoyo en el desarrollo de mis estudios.

A Lucy Rodríguez y Pedro del Águila por el apoyo recibido.

DEDICATORIA

A mi papá Eladio Cornejo Lugo† y mamá Ma. Guadalupe Oviedo Urizar

A mis hermanas y hermanos, Ma. Lupe, Rosy, Ángeles, Alejandro, Eladio y Toño por su motivación y acompañamiento

A mi hijo Juan Ignacio por su amor y paciencia

Y al Padre Bueno, ad maiorem Dei gloriam

“Todas las sustancias son venenosas, no hay ninguna que no sea un veneno; la dosis correcta es la diferencia entre un veneno y un remedio”.

Paracelso

ÍNDICE

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| Índice de Figuras | 3 |
| Índice de Tablas | 4 |
| Resumen | 6 |
| Abstract | 7 |
| 1. Introducción | 8 |
| 2. Antecedentes | 11 |
| 2.1 El uso de agua residual en México y en el Valle del Mezquital | 11 |
| 2.2 Reseña histórica de la contaminación del suelo en el Valle del Mezquital | 13 |
| 2.3 El Distrito de Riego 003 Tula | 15 |
| 2.3.1 Ubicación Geográfica | 15 |
| 2.3.2 Problemática ambiental de la zona | 17 |
| 2.4 Metales pesados y su efecto contaminante | 26 |
| 2.4.1 El suelo y la movilidad de los metales pesados | 29 |
| 2.4.2 Fitotoxicidad de los metales pesados | 32 |
| 2.5 Tecnologías de remediación | 37 |
| 2.5.1 Estrategias de remediación | 37 |
| 2.5.2 Tipo de tratamiento | 38 |
| 2.5.3 La cal en los procesos de remediación | 39 |
| 3. Objetivos | 46 |
| 3.1 Objetivo general | 46 |
| 3.2 Objetivos particulares | 46 |
| 4. Materiales y métodos | 47 |
| 4.1 Área de estudio | 47 |
| 4.2 Muestreo del suelo para estudio comparativo en dos periodos (1984 y 2009) | 47 |
| 4.2.1 Concentración de metales tóxicos en alfalfa y suelo | 48 |
| 4.3 Muestreo y análisis del agua de riego | 48 |
| 4.4 Determinación de la dosis de cal y unidades experimentales | 49 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.5 Muestreo y análisis de suelo | 51 |
| 4.6 Muestro y análisis de alfalfa | 51 |
| 4.6.1 Índice de bioacumulación (IB) | 52 |
| 4.6.2 Factor de translocación (FT) | 52 |
| 4.6.3 Estimación del estado nutrimental o contenido de clorofila total | 52 |
| 4.7 Diseño Experimental | 53 |
| 5. Resultados y discusión | 54 |
| 5.1 Comparación de las características físico-químicas del suelo en dos fechas de muestreo (1984 y 2009) en el DR 003 Tula | 54 |
| 5.2 Diagnóstico de metales en suelo y alfalfa del DR003 Tula | 57 |
| 5.3 Agua de riego y su concentración de Cd y Ni | 58 |
| 5.4 Efecto del encalado en la concentración de Cd y Ni, y en las características fisicoquímicas de un suelo en el DR003 Tula | 59 |
| 5.5 Efecto del encalado en la acumulación de Cd y Ni en plantas de alfalfa (<i>Medicago sativa</i> L.) en el DR 003 Tula | 65 |
| 5.5.1 Índice de bioacumulación y factor de translocación | 68 |
| 5.6 Contenido de clorofila y su relación con el Cd y Ni en un suelo encalado | 72 |
| 6. Conclusiones | 75 |
| 7. Literatura citada | 77 |
| 8. Anexo | 88 |
| a. Curva de titulación | 88 |
| b. Cálculo de la dosis de cal agrícola | 88 |
| c. Cálculos para obtener la cantidad de carbonatos provenientes de la Dolomita Casemag | 89 |
| d. Cálculo de los moles de Ca y Mg aplicados en los diferentes tratamientos | 91 |

Índice de Figuras

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1. Ubicación geográfica de las presas Requena y Endho en el Valle del Mezquital | 12 |
| Figura 2. Áreas de riego en la Región Hidrológica XIII en el Estado de Hidalgo | 16 |
| Figura 3. Diagrama hidrográfico del DR003 Tula y 100 Alfajayucan | 19 |
| Figura 4. Mapa de las cuatro series y tipos de suelo en el DR003 Tula | 22 |
| Figura 5. La actuación de diferentes factores en la formación de un suelo | 29 |
| Figura 6. Distribución de los tratamientos (T), bloques (B) y espacio de entrecalles (E) en el sitio de estudio | 50 |
| Figura 7. Contenido de Cd y Ni en raíz (R), tallo y hoja (TH) obtenidos en los diferentes tratamientos de cal en $t\ ha^{-1}$ al mes después de aplicado el tratamiento | 65 |
| Figura 8. Regresión lineal para la concentración de Cd en raíces de alfalfa y cal agrícola | 70 |

Índice de Tablas

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1. Calidad del agua de la descarga del Emisor Central en lluvias y estiaje en el periodo de 1991 a 2002 | 13 |
| Tabla 2. Límites máximos permisibles para metales pesados en agua residual para uso en riego agrícola | 20 |
| Tabla 3. Series de suelo y porcentaje de superficie del Distrito de Riego 003 Tula | 21 |
| Tabla 4. Concentraciones máximas permitidas (ppm) de elementos traza en suelos agrícolas en varios países y en diferentes años | 25 |
| Tabla 5. Valores sugeridos de elementos tóxicos en mg kg^{-1} en el suelo según la tolerancia de los cultivos | 26 |
| Tabla 6. Valores para suelos considerados normales y los afectados por anomalías geoquímicas | 27 |
| Tabla 7. Algunas referencias sobre inmovilización y fitodisponibilidad de cadmio por materiales encalantes | 43 |
| Tabla 8. Equivalente efectivo del material calcáreo en función del tamaño de partícula | 44 |
| Tabla 9. Contenido de carbonatos de acuerdo a las dosis de cal agrícola (Dolomita Casemag) | 50 |
| Tabla 10. Contenido de moles de Ca y Mg aplicados en cada una de las dosis | 50 |
| Tabla 11. Cuantificación y comparación de medias (Tukey) de diversos parámetros en dos subhorizontes de un suelo en dos periodos de muestreo en un suelo del DR003 Tula | 55 |
| Tabla 12. Cuantificación de metales en suelo y alfalfa en el DR003 Tula en 2009, antes del tratamiento | 57 |
| Tabla 13. Características del agua de riego del DR003 Tula en tres periodos de muestreo | 59 |
| Tabla 14. Características fisicoquímicas del suelo en el DR003 Tula y comparación de medias (Tukey) después de la aplicación de cal en tres periodos de evaluación | 61 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 15. Características fisicoquímicas del suelo en el DR 003 Tula y comparación de medias (Tukey) después de la aplicación de cal en los dos subhorizontes | 63 |
| Tabla 16. Correlación de Pearson de Cd y Ni intercambiables con las características del suelo del DR003 Tula en los tres periodos de evaluación | 64 |
| Tabla 17. Comparación de las dosis de cal con la concentración de Cd y Ni en tallo/hoja al primer mes de aplicado el tratamiento | 66 |
| Tabla 18. Comparación de las dosis de cal con la concentración de Ni en raíz al mes de aplicado el tratamiento | 67 |
| Tabla 19. Correlación entre las características del suelo y los contenidos de Cd y Ni en raíz y partes aéreas del mes de aplicado el tratamiento | 68 |
| Tabla 20. Comparación de medias (Tukey) del índice de bioacumulación (IB) de Cd y Ni en alfalfa con diferentes dosis de cal en un suelo del DR003 Tula | 69 |
| Tabla 21. Comparación de medias (Tukey) para el factor de translocación (FT) de Cd y Ni en plantas de alfalfa del DR003 Tula | 71 |
| Tabla 22. Contenido de clorofila en plantas de alfalfa y su relación con el Cd y Ni intercambiables en un suelo del DR003 Tula | 72 |
| Tabla 23. Correlación entre el contenido de clorofila y las características del suelo del DR003 en los tres periodos de muestreo | 73 |

RESUMEN

El agua residual del Distrito de Riego (DR) 003 Tula, Hidalgo, es utilizada para el riego agrícola, pero su grado de contaminación impide un uso sustentable. Algunos metales tóxicos se transfieren a la cadena trófica a través de la absorción directa por los cultivos que han sido regados con aguas residuales y que están biodisponibles en el suelo. Se han desarrollado tecnologías para la remediación de suelos en sitios contaminados y éstas tienen como objeto disminuir la movilidad de materiales contaminantes. El encalado, como tecnología de remediación *in situ*, puede disminuir la movilidad del metal tóxico cuando este es adsorbido con los carbonatos de la cal, al disminuir así, su capacidad de lixiviación o de solubilidad. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de la aplicación de diferentes dosis de cal (0.3, 0.6 y 1.0 t ha⁻¹) en el contenido de Cd y Ni en suelo y alfalfa, en su biodisponibilidad y bioacumulación. Un análisis comparativo de dos épocas de muestreo (1984 y 2009) en el mismo sitio de estudio muestran que en los últimos 25 años la textura del suelo se modificó (de franco arcillo arenosa a franco arcillosa), hay una tendencia a la acidificación (pH de 8.20 a 7.19) y pérdida de bases intercambiables (Ca de 7134 a 1554 mg kg⁻¹, Na de 621 a 486 mg kg⁻¹ y K de 1251 a 423 mg kg⁻¹), se determinó la presencia en suelo de 3.19 mg kg⁻¹ de Cd total y de 29.08 mg kg⁻¹ de Ni total; después de aplicado el encalado, la concentración de Cd intercambiable disminuyó al cuarto mes después del tratamiento. El índice de bioacumulación del Cd tiende a disminuir con el aumento de la dosis de cal agrícola. La alfalfa acumuló más Cd y Ni en sus raíces que en su tejido aéreo y la dosis de 0.6 t ha⁻¹ de cal disminuyó la translocación de Ni al tejido aéreo de la alfalfa al mes de aplicado el tratamiento.

Palabras clave: cadmio, níquel, alfalfa, bioacumulación, cal.

ABSTRACT

Wastewater Irrigation District (ID) 003 Tula, Hidalgo, is used for irrigation but their degree of contamination prevents sustainable use. Some toxic metals are transferred to the food chain through direct uptake by the crops that have been watered with wastewater and which are bioavailable in soil. Technologies have been developed for soil remediation at contaminated sites and these are intended to reduce the mobility of contaminants. Liming, as in situ remediation technology, can decrease the mobility of the toxic metal when it adsorbed with the carbonate of lime, and by decreasing its ability to leach or solubility. The aim of this study was to evaluate the effect of applying different doses of lime (0.3, 0.6 and 1.0 t ha⁻¹) in the content of Cd and Ni in soil and alfalfa, in their bioavailability and bioaccumulation. A comparative analysis of two sampling periods (1984 and 2009) in the same study site show that in the last 25 years changed the soil texture (sandy loamy clay to clay loam), there is a tendency to acidification (pH 8.20 to 7.19) and loss of exchangeable bases (Ca from 7134 to 1554 mg kg⁻¹, Na from 621 to 486 mg kg⁻¹ and K from 1251 to 423 mg kg⁻¹) was determined in soil the presence of 3.19 mg kg⁻¹ of total Cd and 8.29 mg kg⁻¹ of Ni total; after applied the liming, the concentration of exchangeable Cd decreased in the fourth month after treatment. The rate of bioaccumulation of Cd tends to decrease with increasing dose of lime. Alfalfa accumulated more Cd and Ni in the roots than in the aerial tissue and the dose of 0.6 t ha⁻¹ lime decreased the translocation of Ni aerial tissue of alfalfa per month of treatment applied.

Keywords: cadmium, nickel, alfalfa, bioaccumulation, lime.

1. Introducción

La contaminación ambiental, especialmente la generada por productos químicos, es uno de los factores más potentes de destrucción de los componentes de la biosfera. De todos los contaminantes químicos, el dióxido de azufre (SO₂), los complejos oxidantes (como el O₃ y el NO₂, entre otros), los hidrocarburos y los oligoelementos son los más importantes del punto de vista ecológico, biológico y sanitario. Además todo compuesto químico producido como residuo industrial o urbano puede crear perturbaciones ambientales en la biosfera (Kabata-Pendias, 1983).

Bowen (2007) sugirió que cuando la tasa obtenida de un determinado elemento es superior a la tasa natural de su ciclo por un factor de diez o más, el elemento debe ser considerado como un potencial contaminante. Por lo tanto, identificó que los oligoelementos potencialmente más peligrosos para la biosfera pueden ser: Ag, Au, Cd, Hg, Pb, Sb, Sn, Te, W. Incluye también aquellos elementos que son esenciales para las plantas y los seres humanos, como: Cr, Cu, Mn, Zn, los cuales pueden presentarse en cantidades excesivas.

En la materia viva los oligoelementos se encuentran en concentraciones inferiores al 0.1%. Algunos de ellos, sobre todo micronutrientes o microelementos (aluminio, boro, cobalto, cobre, cromo, flúor, hierro, yodo, manganeso, molibdeno, níquel, selenio, silicio, estaño, vanadio y zinc) son esenciales para el crecimiento, el desarrollo y la salud de plantas y animales, por lo tanto las plantas son buenos indicadores de la composición química y del estado físico del suelo; si el suelo presenta desequilibrios naturales o bien, debido al exceso de cultivos o a contaminaciones de diverso tipo, las plantas lo indicarán con cambios de apariencia, de composición química y de funciones bioquímicas (Kabata-Pendias, 1983). Metales pesados como cadmio, mercurio, plomo, cobre, níquel, estaño, bismuto, sin función biológica conocida, pueden ocasionar disfunciones en los organismos, resultando altamente tóxicos y con la propiedad de acumularse en los seres vivos (García y Dorronsoro, 2005).

Por otro lado, la escasez de agua es uno de los problemas más preocupantes del nuevo milenio, de acuerdo al programa ambiental de las Naciones Unidas se calcula que

para el año 2020 se necesitará más del 17% de la oferta total mundial para satisfacer la demanda (Salazar *et al.*, 2011). En los últimos años, debido a la creciente escasez de agua, surge internacionalmente, la necesidad de proteger al medio ambiente y aprovechar económicamente las aguas residuales promoviendo el reúso de éstas, controlando el efluente, lo que representa: una reducción considerable de la carga contaminante en los cuerpos receptores superficiales, subterráneos y zonas costeras mediante vías simples efectivas y de menor costo, un incremento del potencial aprovechable de los recursos hídricos, así como un mejor manejo al liberar grandes cantidades de agua limpia de mejor calidad para otros usos, y una mejora importante de las áreas agrícolas aportándoles materia orgánica y nutrientes (Veliz *et al.*, 2009).

El uso de las aguas residuales se presenta como una de las fuentes alternativas para el riego en la agricultura urbana. Las aguas residuales, sin ningún tratamiento, se han utilizado desde hace más de doscientos años en varios países para riego agrícola, dado que aumenta la productividad del terreno debido a los elevados contenidos en nutrientes orgánicos para las plantas (Miralles de Imperial *et al.*, 2003). Esto conlleva a tener un conjunto de interrogantes en cuanto a su manejo y las posibles afectaciones que se pueden ocasionar a los cultivos, al suelo, a la salud humana y al medio ambiente, es decir cualquier tratamiento deberá considerar la calidad del agua en su dimensión sanitaria, agrícola y ambiental (Veliz, *et al.*, 2009).

En México, el uso de aguas residuales sin tratamiento previo a la aplicación del riego en zonas agrícolas, así como el uso de fertilizantes, plaguicidas y materiales transportados por las aguas residuales y por el aire, contribuyen de manera significativa con oligoelementos en los agroecosistemas, al aumentar su presencia en el suelo. De esta manera, el suelo contribuye con la presencia de oligoelementos en las plantas, acumulándose en sus tejidos. Así, el aumento de las concentraciones de éstos constituyen un riesgo para la salud de los animales, incluyendo al ser humano, debido a la acción recíproca y compleja entre los diferentes compartimentos ambientales como son, el aire, el agua y el suelo y su estrecha relación con la parte biótica del sistema.

El Valle de México, es la concentración urbana más grande en América Latina, genera una tercera parte del PIB y representa una de las regiones a nivel mundial con mayor presión por el agua, con una disponibilidad de agua de tan sólo 85 m³/hab/año

(CONAGUA, 2006). Y un gran porcentaje de sus aguas residuales se envía sin ningún tratamiento previo al Valle del Mezquital, dentro de la Cuenca del Río Tula, para el riego de 84 500 ha (CONAGUA, 2006) que se integran en tres distritos de riego (003 Tula, 100 Alfajayucan y 112 Ajacuba). El agua residual se mezcla con agua de presas y agua de lluvia, donde se destina el 78% de su superficie para el cultivo de alfalfa y maíz y el 6 % para la siembra de cultivos que se consumen crudos (SEMARNAT-CONAGUA, 2008).

Actualmente, el Distrito de Riego (DR) 003 Tula del estado de Hidalgo recibe las aguas residuales de la Ciudad de México y áreas conurbadas, las cuales presentan altas concentraciones de detergentes, grasas, aceites y metales traza que inciden sobre los suelos (Prieto *et al.*, 2007). El uso directo de las aguas residuales sin tratamiento en suelos agrícolas en el Valle del Mezquital, por más de 100 años, provoca la acumulación de metales pesados y la acidificación progresiva del suelo, por lo que con el transcurso del tiempo se presenta una mayor disponibilidad de metales tóxicos y pérdida de bases en el suelo (Cajuste *et al.*, 2001). Diversos investigadores que han trabajado en la zona refieren que la concentración de metales se ha incrementado con el tiempo, encontrando una correlación directa entre el tiempo de irrigación con el contenido de materia orgánica y una acumulación apreciable de plomo y cromo, que indican problemas a largo plazo por contaminación de cultivos (Prieto *et al.*, 2007). Otro estudio reportó que en nueve sitios muestreados del Valle del Mezquital, el Cd, Ni y Pb tienden a incrementarse en el suelo y en cultivos como la alfalfa, maíz y trigo a medida que aumenta el tiempo de uso del agua residual (Cajuste *et al.*, 2001).

En concreto, como resultado principalmente de las actividades industrial y agrícola, en los últimos años, se ha liberado al suelo una notable cantidad de sustancias químicas contaminantes que están seriamente afectando la funcionalidad y sostenibilidad de este recurso, convirtiéndose así en un problema ambiental. Entre las funciones del suelo resaltan la producción de biomasa (alimentos, fibra y combustible), descomposición de materia orgánica, reciclaje de los nutrientes, depuración de agua y regulación de la calidad del aire, detoxificación de contaminantes, sumidero de gases invernadero, hábitat para numerosos organismos, reservorio genético, etc. Por ello es esencial establecer con urgencia la remediación de suelos contaminados para así garantizar la sostenibilidad de estos servicios que de forma gratuita provee el ecosistema suelo (Garbisu *et al.*, 2007).

2. Antecedentes

2.1 El uso de agua residual en México y en el Valle del Mezquital

La escasez del agua dulce por el crecimiento demográfico da lugar al uso de aguas residuales para la agricultura, la acuicultura, la recarga de aguas subterráneas y otras áreas. A veces es el único recurso hídrico para comunidades agrícolas pobres. Su uso aporta beneficios al incrementar la producción de alimentos, pero al no estar controlado impacta negativamente a la salud humana (OMS, 2011).

La Organización para la Agricultura y la Alimentación menciona que reciclar las aguas residuales urbanas y usarlas para los cultivos agrícolas puede ayudar a mitigar los problemas de escasez y contaminación del agua, sin embargo el uso de aguas residuales no tratadas no deben utilizarse para el riego ya que requieren un tratamiento y reciclaje adecuado (FAO, 2010).

En México, las aguas residuales son aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarios, domésticos y en general de cualquier otro uso (Ley de Aguas Nacionales, 2002), estas aguas residuales sin previo tratamiento, son vertidas en aguas superficiales, lo que genera un riesgo para la salud humana y el medio ambiente. Se considera que del volumen de aguas residuales producido solo recibe tratamiento el 40% (CONAGUA, 2009a) lo que demanda una mayor infraestructura y recursos para mejorar su calidad.

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 zonas con crecimiento demográfico constante en donde se presenta mayor explotación de recursos y generación de residuos. La CONAGUA (2010) menciona que a nivel mundial, México es uno de los países con mayor infraestructura de riego, y se calcula que la superficie sembrada anualmente varía entre 20 y 23 millones de hectáreas (18% de riego y resto de temporal) y la superficie cosechada oscila entre 17 y 21 millones de hectáreas por año.

El estado de Hidalgo tiene un volumen concesionado de 2,347.7 millones de m³ de los cuales se usan 2,028.6 para riego agrícola, 169.6 para abastecimiento público, 67.0 para la industria y 82.6 para termoeléctricas (CONAGUA, 2010). Una gran parte de agua para uso agrícola se exporta desde hace varios años del Valle de México al Valle del Mezquital

y es una mezcla considerable de aguas de lluvia y aguas residuales sin tratamiento, las primeras exportaciones datan del siglo XVII con la construcción del túnel de Nochistongo en el año 1608. Así, el uso de aguas residuales en el Valle del Mezquital (Figura 1) ha traído beneficios y también efectos adversos (SEMARNAT-CONAGUA, 2008).

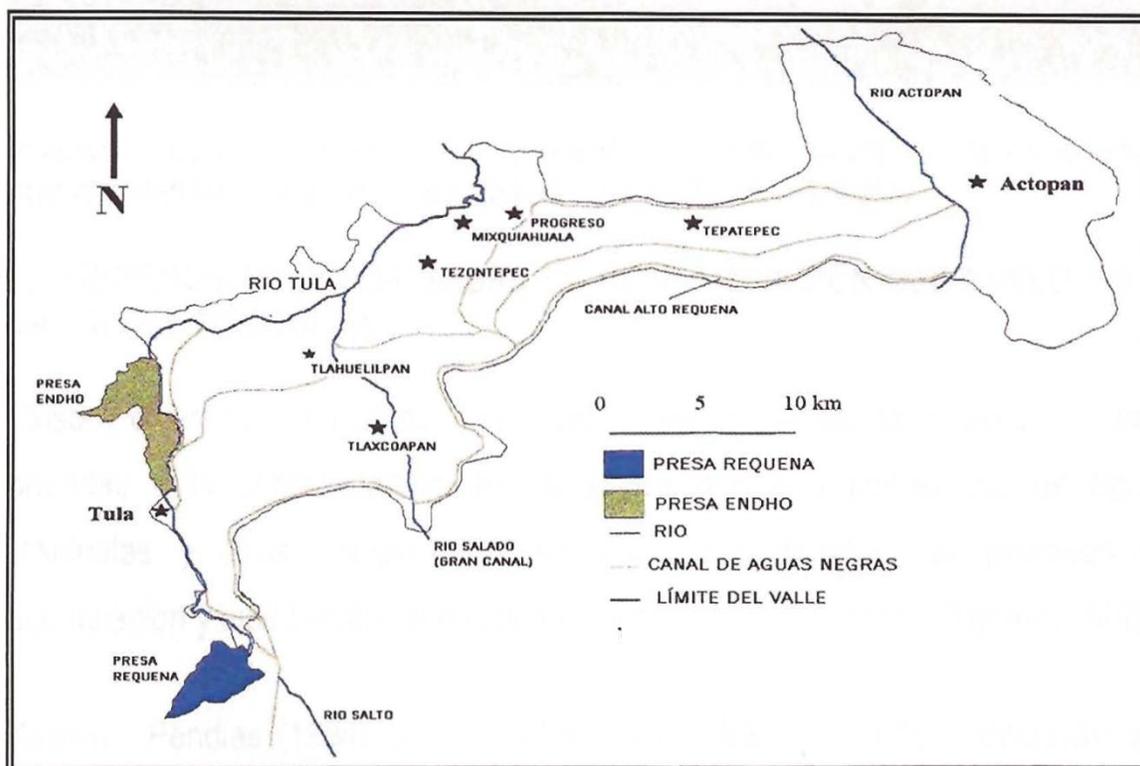


Figura 1. Ubicación geográfica de las presas Requena y Endho en el Valle del Mezquital (Acosta, 2007).

El estado de Hidalgo pertenece a la Región XIII Valle de México que se ubica en la cuenca alta del Río Pánuco y está formada por dos subcuencas, la del Valle de México y la del Río Tula, la región incluye a la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), la cual tiene graves problemas de contaminación de las fuentes de agua superficiales y subterráneas, principalmente en la cuenca del río Tula (Valle del Mezquital) que recibe las aguas residuales de la cuenca del Valle de México, en donde la mayor parte de las corrientes superficiales se encuentran fuertemente contaminadas. El Valle del Mezquital recibe en promedio de agua residual 38.5 y 70.1 m³/s en estiaje y lluvias, respectivamente, (de los cuales el 57% es de origen urbano y 43% de origen industrial) y ésta es confinada principalmente en los distritos de riego 003 Tula y 100 Alfajayucan. Las actividades

agrícolas son otro factor de contaminación por la aplicación de plaguicidas, fungicidas y fertilizantes, así como la lluvia ácida por la formación de óxidos de azufre y nitrógeno en la atmósfera (CONAGUA, 2010).

La calidad del agua residual o agua negra utilizada en la zona del Valle del Mezquital, depende de la ocurrencia de lluvias y de los contaminantes presentes en altas concentraciones (grasas, aceites, sulfuros y nitrógeno total) (Tabla 1). En el caso de los metales pesados las concentraciones para el Cd y Ni solubles son de 0.009 y 0.032 mg/L respectivamente; y para el Cd y Ni total son 0.011 y 0.058 mg/L respectivamente. Estas aguas residuales reciben un tratamiento de infiltración y lixiviación natural cuando son almacenadas en las presas Endho y Requena (Figura 1) antes de ser empleadas por los agricultores de las mas de 80,000 ha del DR 003-Tula y 100-Alfajayucan. (SEMARNAT-CONAGUA, 2008).

Tabla 1. Calidad del agua de la descarga del Emisor Central en lluvias y estiaje en el periodo de 1991 a 2002 (SEMARNAT-CONAGUA, 2008)

| Parámetro | Unidad | Secas | Lluvias | Anual |
|-------------------------------|------------|---------|---------|-------|
| Sólidos suspendidos totales | mg/L | 250 | 450 | 333 |
| Sólidos suspendidos volátiles | mg/L | 150 | 250 | 192 |
| DBO ₅ total | mg/L | 280 | 210 | 251 |
| DQO total | mg/L | 720 | 500 | 628 |
| Nitrógeno total | mg/L | 43 | 25 | 36 |
| Fósforo total | mg/L | 15 | 10 | 13 |
| Grasas y aceites | mg/L | 16 | 12 | 14 |
| Sulfuros | mg/L | 10 | 4 | 8 |
| Coliformes fecales | NMP/100 ml | 6.0E+07 | 1.0E+08 | |
| Huevos de helminto | U/L | 2 | | 8 |

2.2 Reseña histórica de la contaminación del suelo en el Valle del Mezquital

A la fecha existen diversas investigaciones relacionadas con la contaminación de suelos agrícolas por el uso de aguas residuales y otros componentes químicos, en donde se consideran los procesos de acumulación y distribución de metales en diferentes ambientes. Kabata-Pendias y Pendias (1984) y Vázquez-Alarcón (1999) determinaron la existencia de metales pesados en diferentes concentraciones en los fertilizantes usados en las prácticas agrícolas, sin embargo establecen que, aunque aparentemente no implican peligro de

contaminación, si es importante considerar las variaciones en la concentración especialmente en zonas donde se tiene un uso intensivo de éstos.

En investigaciones realizadas en maíz y alfalfa cultivados en el Valle del Mezquital se determinó que la concentración de metales pesados encontrada en estos cultivos coincidía con la presentada en el suelo y que la variación de estos elementos en los vegetales se ha modificado con la antigüedad del riego (Mejía *et al.*, 1990).

En otros estudios se determinó que las concentraciones de Cu, Cr y Pb en el suelo representan niveles considerables de fitotoxicidad para algunas plantas y que las concentraciones de metales pesados en el suelo, son proporcionales al volumen de aguas negras empleadas para el riego, y confirmaron que los niveles reportados son más elevados que los permitidos por la Norma Oficial Mexicana que regula el uso de agua residual con fines agrícolas (Cajuste *et al.*, 1991; Carrillo *et al.*, 1992).

Se ha determinado también que la materia orgánica del suelo influye de manera importante en la distribución de metales pesados. Un estudio en la zona del DR 003 del estado de Hidalgo, para los suelos de las series Tepatepec y Progreso (2.5 y 1.0 % de materia orgánica, respectivamente), determinó que el primer sitio tiene un potencial de acumulación de Cd, Cr, Co y Pb más alta que en el segundo sitio, debido a la presencia de coloides orgánicos y la formación de quelatos que alteran la solubilidad y transporte de éstos iones, que afecta su disponibilidad (Hernández *et al.*, 1994).

Se ha estimado también que existe un proceso de acumulación de metales pesados en la región del Valle del Mezquital, la cual es de tres a seis veces superior a la que ocurre en suelos no irrigados con agua residual, se presenta un incremento importante de la fracción activa de metales en el suelo con respecto a la disponibilidad para las plantas, con esta situación se detectó un incremento en la concentración de la fracción móvil de metales pesados, así como de las cantidades de Cd y Pb en el cultivo de alfalfa sin que estas llegaran a estar por encima de los límites permisibles (Carrillo *et al.*, 1992; Siebe, 1995).

Para 1995, diversas investigaciones determinaron que las aguas negras empleadas para el riego incrementaron las concentraciones de metales pesados en suelos del Valle del Mezquital y aunque estos niveles no superan los límites permisibles, si pueden ser dañinos para las plantas y animales a largo plazo, considerando que estos niveles han aumentado a partir de las últimas tres décadas (Carrillo y Cajuste, 1995).

En una investigación realizada por Flores *et al.*, (1997) se determinó que los metales pesados se concentran en las capas superficiales del suelo y que los valores más altos se presentan durante periodos recientes de irrigación. Y que, las concentraciones de Cd, Cu, Zn y Pb en el suelo, se encuentran adsorbidas con la fracción orgánica, que su concentración disminuye cuando se tiene un bajo porcentaje de materia orgánica y existe una variabilidad en la concentración del CaCO₃ en las capas del suelo.

En el 2007 se anunció el Programa de Sustentabilidad Hídrica de la Cuenca del Valle de México que tiene por objetivo el tratamiento del 100% de sus aguas residuales mediante seis plantas de tratamiento con una capacidad conjunta de 40 m³/s, de las cuales actualmente se construye en el municipio de Atotonilco de Tula, Hgo., la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Atotonilco y su puesta en marcha se espera para agosto del 2012, en donde el tren de procesos químicos considera el proceso de coagulación con cal a una dosis de 150 mg/L de Ca(OH)₂ (CONAGUA-SEMARNAT, 2008).

2.3 El Distrito de Riego 003-Tula

2.3.1 Ubicación Geográfica

La CONAGUA (2009a) afirma que en la Región XIII Valle de México, la contaminación del agua es muy elevada, tanto en ríos, arroyos, presas y lagos como en la mayor parte de los acuíferos, debidos a los grandes volúmenes de aguas residuales generados por la Zona Metropolitana de Ciudad de México (ZMCM) y que se vierten al Río Tula sin tratamiento previo, ocasionando problemas ambientales urbanos y rurales. Los distritos de riego 003 Tula, 100 Alfajayucan y 112 Ajacuba usan aguas residuales crudas de la ZMCM. Estas aguas residuales han recibido un tratamiento no convencional. Debido al tamaño del área de cultivo y su antigüedad (casi 100 años), la región posee la mayor superficie con más tiempo de irrigación, en total 90,894 ha (Figura 2), en donde el DR 003 abarca aproximadamente 51,706 ha (SEMARNAT-CONAGUA, 2008).

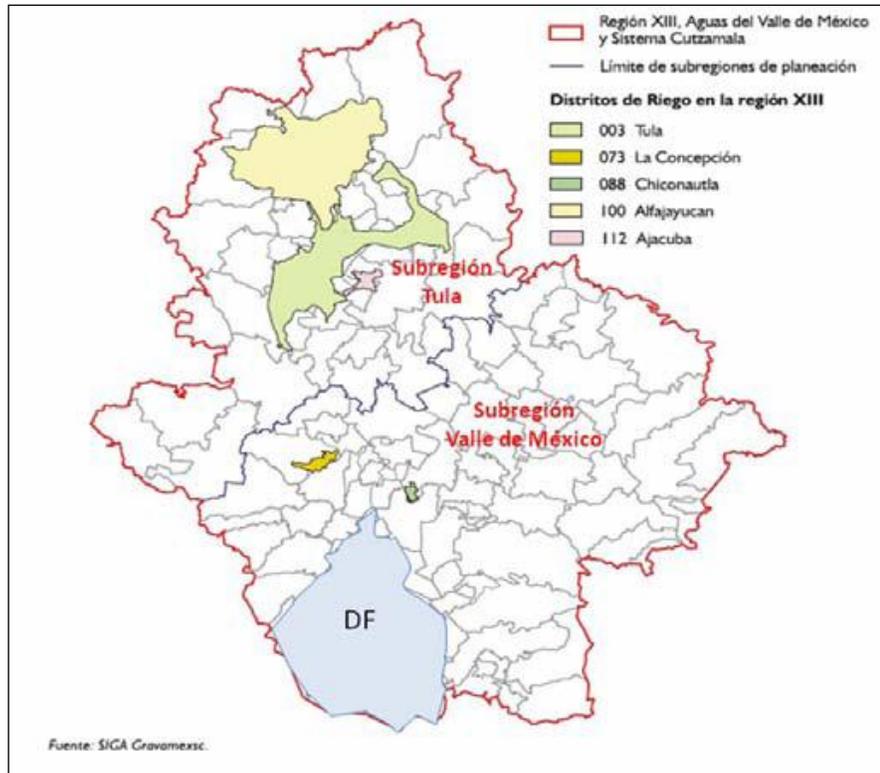


Figura 2. Áreas de riego en la Región Hidrológica XIII en el estado de Hidalgo (SEMARNAT-CONAGUA, 2008)

El DR 003-Tula, se encuentra localizado en el Valle del Mezquital en la parte sureste del estado de Hidalgo, a 50 km de la Ciudad de México, con una altitud entre los 1700 y 2100 msnm, entre los 20°05' y 20°30' latitud norte y 99°25' y 98°55' de longitud oeste. Su actividad principal es la agrícola, complementándose con la producción ganadera (SEMARNAT-CONAGUA, 2008).

El clima del Valle del Mezquital es $BS_1 kw(i)gw''$, representa el más húmedo de los climas áridos, es templado con 16.7°C de temperatura media anual y tiene verano cálido con promedio de 19.8°C. La precipitación media anual varía entre 435 y 618 mm en las diferentes regiones del Valle. Se trata de una zona deficiente en lluvia y con gran variación de la precipitación, de una época del año a otra y entre un año y otro, lo que hace indispensable la aplicación de riego (Hernández-Silva *et al.*, 1994).

La litología está dada principalmente por caliza del Cretácico Inferior, basalto y brecha volcánica de naturaleza básica, toba ácida y aluvión y material volcánico-clástico del Terciario superior (Blázquez, 1938). Las formaciones sedimentarias son de gran

importancia en la región, ya que constituyen aproximadamente el 60% del área. Las porciones planas y partes de las laderas están constituidas por toba arcillosa y pumicita, así como por arena y arcilla. Además, las rocas sedimentarias de origen no ígneo, que sobresalen en la zona, están formadas por caliza y áreas pequeñas de pizarra (Blázquez, 1938).

2.3.2 Problemática ambiental de la zona

Desde el año 1946 se han llevado a cabo diversas investigaciones para determinar la importancia del DR 003-Tula, debido a que las aguas residuales provenientes de la ZMCM son usadas para riego agrícola. Y es prácticamente a partir de la década de los 90's cuando se reportan los incrementos de metales pesados en la zona por el uso de éstas aguas (Hernández-Silva *et al.*, 1994).

El río Tula presenta contaminación microbiológica que impide el uso sustentable del agua, y la infraestructura de saneamiento municipal está ausente. Montelongo *et al.*, (2008) afirman que en la cuenca existe una alta precipitación, escurrimiento, demanda de uso del agua, evaporación e infiltración, y que el volumen escurrido es insuficiente para su autodepuración natural. Por lo que el uso de aguas residuales en la agricultura es una amenaza para la salud pública, la preservación del ecosistema y la calidad de vida.

Como se mencionó, la construcción de la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales en el municipio de Atotonilco de Tula, se considera la más grande del país, con una capacidad para tratar un gasto medio de aproximadamente 10 m³/s. El agua tratada llegará al Canal Salto Tlamaco y al río El Salto, de donde se deriva el Canal Viejo Requena que descarga su gasto excedente a la presa Endho. La operación hidráulica del DR003, está sujeta al aprovechamiento de las aguas de los ríos Tepeji, el Salto y el Salado, que son controlados mediante la operación de las presas Requena, Endho y Tlamaco, respectivamente (SADR, 2010).

La calidad del agua difiere ya que el río Tepeji conduce aguas de escurrimiento pluvial y descargas de aguas residuales domésticas de pequeñas poblaciones, regulándose su distribución en la presa Requena. En cambio, el río El Salto conduce los escurrimientos pluviales provenientes de la Ciudad de México a través del río Cuautitlán y del Tajo de Nochistongo, recoge las descargas del Emisor Profundo y de las poblaciones de Jasso y

Tula para formar el río Tula, que recibe a su vez incorporaciones de los ríos Tlautla y Rosas influente de la Presa Endho (Figura 3). Aquí desvía su curso hacia el este recibiendo la descarga del río Salado que conduce el agua residual combinada generada en el Valle de México recibiendo las aportaciones de los túneles de Tequisquiac, por el gran Canal del Desagüe en época de sequías, cuando el Emisor Central se encuentra en mantenimiento. Finalmente, el río Tula se une al río San Juan formando el río Moctezuma, tributario del Pánuco. En el río Salado se alcanza el valor máximo de la salinidad, mientras que en la Presa Endho y el río Tula se encuentra una salinidad media y solamente el agua del río Tepeji es buena en términos de riego agrícola (Romero, 1993).

De acuerdo con Hernández-Silva *et al.*, (1994), la calidad de las aguas se vio afectada aún más a partir de los años 40's, cuando inició propiamente la industrialización de la ZMCM. La clasificación del agua fue C3S1 y C3S2, es decir, condicionada para su uso por su alta salinidad y contenidos bajos y medios de sodio, la conductividad eléctrica de las aguas fue baja, variando de 0.71 a 2.20 mmhos/cm y el pH entre 7.1 y 8.3. Refiriendo que la conductividad eléctrica baja y el pH alcalino, mostraron que no hay riesgo de que el agua residual sea portadora de cantidades apreciables de metales pesados en solución. En cambio los contenidos de sodio mayores a los de calcio y magnesio, representaron un riesgo de sodicidad en los suelos. La salinidad alta y los contenidos bajos y medios de sodio en el agua de riego, dificultan que ésta sea portadora de metales pesados en forma de iones libres.

Por otro lado, Siebe (1994) determinó que después de 80 años de irrigación con agua residual, las cantidades de metales son 3 a 6 veces mayores que en suelos regados con agua de pozo o cultivo de temporal. Y de las concentraciones promedio de metales pesados en el agua de riego solo el Cu sobrepasa el límite de tolerancia establecido, comparado con Pb, Cd, Zn y Cr. Se conoce que la concentración de Cd biodisponible aumenta cuando disminuye el pH del suelo y la cantidad de Cd que se aporta al suelo por las aguas residuales puede estar en forma iónica y ser absorbido por la planta (Saldívar *et al.*, 1997).

Otros investigadores (Cajuste *et al.*, 2001), reportan que el agua residual al pasar previamente por un cuerpo de almacenamiento (presa Endho), se permite una sedimentación de los metales presentes en la fracción suspendida. En cuanto al contenido de metales en agua, aprecian una tendencia del Pb a incrementarse durante el periodo de muestreo, (el valor más alto reportado para Pb fue de 0.124 mg L⁻¹) mientras que las concentraciones de Cd (0.106 mg L⁻¹) y Ni (0.096 mg L⁻¹) son más estables en la parte inicial, pero se incrementan hacia el final (del mes de mayo a junio). Por lo que se asume que el tiempo en que se llevó a cabo el muestreo influye en la movilidad de los metales, es decir la lluvia los transporta y en invierno se sedimentan por ausencia de la misma.

Los mismos autores, mencionan que la concentración de Cd en el agua superó el valor máximo permisible de calidad de agua para riego agrícola, en tanto las concentraciones de Ni y Pb fueron 3 y 60 veces inferiores, respectivamente al valor máximo permisible para el agua residual de la norma oficial mexicana de 1993. Concluyen que es necesario estudios con periodos más amplios e igualdad de técnicas analíticas para verificar el incremento en las concentraciones.

Herre *et al.*, (2004) determinaron que un cambio en la calidad de agua de riego no incrementa la movilidad del Cu y del Cd, por el contrario el Cd lixiviado disminuye y el Cu muestra una ligera dependencia con respecto a la calidad del agua. Se propuso, que en esta zona, el agua residual debe ser utilizada bajo cierto reglamento, dado que presenta una salinidad alta debido a la conductividad (1.21 dSm⁻¹) por lo que resulta necesario restringir su uso para suelos de texturas ligeras o medias (Juárez, 2007).

Actualmente la norma oficial mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996 (SEMARNAT, 2008) establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (Tabla 2).

Tabla 2. Límites máximos permisibles para metales pesados en agua residual para uso en riego agrícola (NOM-001-SEMARNAT-1996)

| Elemento (mg L ⁻¹) | Río | Suelo |
|--------------------------------|-----------|------------|
| Cd | 0.2 - 0.4 | 0.05 - 0.1 |
| Cr | 1.0 - 1.5 | 0.5 - 1.0 |
| Ni | 2.0 - 4.0 | 2.0 - 4.0 |
| Pb | 0.5 - 1.0 | 5.0 - 10.0 |

Promedio diario: primera cifra. Promedio mensual: segunda cifra.

La fisiografía general del DR003 está determinada por el Eje Neovolcánico, cuya influencia geológica se manifestó con aportación de materiales ígneos extrusivos caracterizados por andesitas, dacitas, riolitas, cenizas y material calizo sedimentario. Los procesos geológicos han dado lugar a los denominados Valles de Tula, Mixquiahuala y Actopan que forman el distrito. En el área del DR003 se identifican dos agrupamientos, el primero corresponde a suelos recientes, aluviales, profundos, de texturas variables y topografía plana, el segundo presenta suelos mixtos con grados de desarrollo variable (Secretaría de Recursos Hidráulicos, 1973).

En el primer agrupamiento se encuentran las series Actopan y Lagunilla con suelos profundos y en el segundo las series Tepatepec y Progreso que son las que ocupan la mayor superficie del área estudiada (Tabla 3) (Figura 4).

Tabla 3. Series de suelo y porcentaje de superficie del Distrito de Riego 003 Tula (Secretaría de Recursos Hidráulicos, 1973)

| Series | % | hectáreas |
|-----------|------|-----------|
| Progreso | 47.8 | 24,890.00 |
| Tepatepec | 34.0 | 17,719.60 |
| Lagunilla | 9.1 | 4,756.40 |
| Actopan | 1.0 | 501.60 |

Los suelos que han sido regados con aguas negras durante un mayor número de años están entre Juandhó y Tlahuelilpan (menos de 100 años), corresponden a la serie Tepatepec. Las series Progreso y Actopan han sido regadas indistintamente con aguas negras y mezcladas durante un lapso que va de los 50 a 70 años.

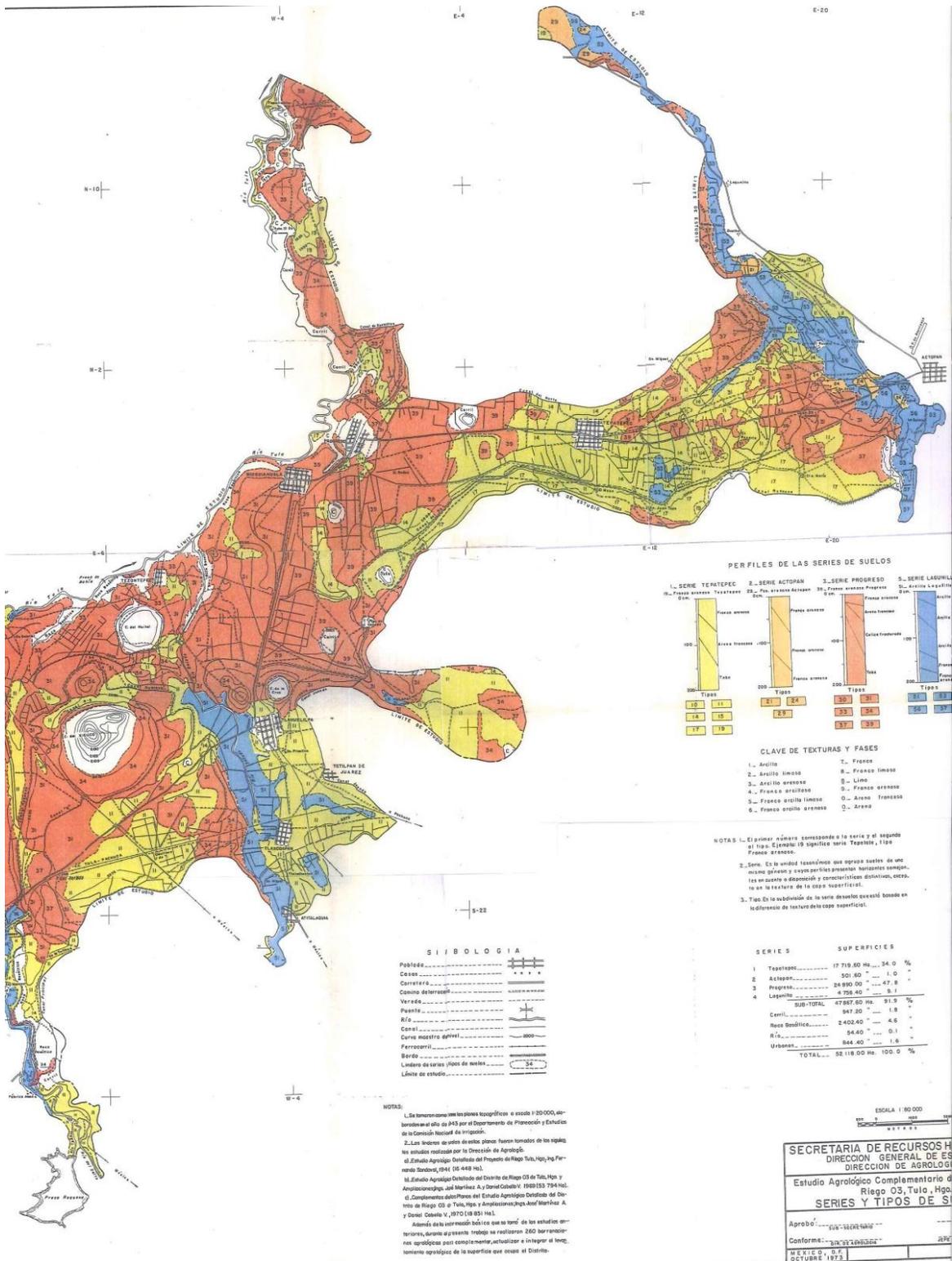


Figura 4. Mapa de las cuatro series y tipos de suelo en el DR003 Tula (SRH, 1973).

Hernández-Silva *et al.*, (1994), determinaron que no existe evidencia que demuestre que el material parental sea el causante de la posible acumulación anómala de metales pesados, sin embargo la Serie Tepatepec presentó mayores riesgos de retención de metales pesados debido al lento pero constante aumento en el contenido de materia orgánica, a su tendencia a la disminución del pH y a las altas reservas de carbonatos, sulfatos y fosfatos que proporciona el material calcáreo, originando compuestos insolubles; se ha observado que todos los metales susceptibles de ser extraídos muestran un ascenso desde 1974. En las tres series de suelos (Actopan, Tepatepec y Progreso) existe una relación en la distribución de los metales pesados y la materia orgánica, siendo mayor su acumulación en los horizontes Ap.

En el mismo estudio se afirma que los suelos calcáreos de la serie Progreso presentan menores riesgos en cuanto a la retención de metales pesados, debido a que el pH va de ligeramente alcalino a alcalino, y a las altas reservas de Ca y Mg que le proporciona el material parental. En estos suelos alcalinos se forman hidróxidos insolubles, lo que impide la disponibilidad de los metales pesados. Sin embargo se reporta un ascenso para el Cr y el Pb en las series Progreso y Tepatepec, que coincide con el incremento de materia orgánica y el decremento del pH; en contraste con la serie Actopan, el Cr muestra un descenso. El incremento del Pb en las tres series (Progreso, Tepatepec y Actopan) puede deberse a la formación de compuestos asociados con la materia orgánica. La mayoría de los iones metálicos se acumulan en el horizonte Ap donde se presenta la mayor cantidad de materia orgánica y, para las tres series, el contenido de materia orgánica va en aumento (Hernández-Silva *et al.*, 1994; Siebe, 1994).

De los metales encontrados, el Cd, Pb, Cr y Zn son los que se acumulan en la capa arable y se encuentran disponibles en cantidades moderadas, siendo el Cd el más disponible; la concentración de Pb está dentro de los rangos considerados normales, mientras que las de Cd, Cr, Cu y Zn están ligeramente por encima, aunque no rebasan el valor recomendado. La materia orgánica total así como el carbón orgánico soluble en los suelos, muestran una tendencia a incrementarse conforme al tiempo de uso del agua residual, por lo que éstos metales pueden formar complejos con la materia orgánica (Siebe, 1994).

En un estudio en donde se analizó el suelo en función del tiempo de uso del agua residual, se apreció una tendencia general al aumento en la disponibilidad de Cd, Pb y Ni, por efecto de este factor. Indicando que Ni y Pb presentan una mayor tasa anual de acumulación, mientras que el Cd tiene una tasa 4.3 veces inferior en relación con la del Ni (Cajuste *et al.*, 2001).

Sin embargo se han reportado evidencias de que el tiempo de irrigación incrementa la mineralización de la fracción del carbono y el carbono orgánico en solución, especialmente en los Leptosoles. Además Cd y Cu de extractos acuosos presentaron un incremento con el tiempo de irrigación y están correlacionados con la concentración del carbono orgánico disuelto en los suelos, aunque no se reportan diferencia entre los Leptosoles y Vertisoles (Herre *et al.*, 2004).

Por otro lado, a más de 100 años de emplear agua residual en el Valle de Tula, se ha manifestado la presencia de un sistema de tratamiento natural espontáneo, denominado como “*Soil Aquifer Treatment*” atípico, en donde el suelo está actuado como un excelente medio para remover diversos grupos de contaminantes (organismos, metales y compuestos orgánicos) (Murillo *et al.*, 2006).

Se ha determinado que los suelos aún son eficientes en la remoción de compuestos orgánicos semivolátiles (COSV). De 204 COSV determinados en las aguas residuales que se conducen por los canales de riego, se observó que se reducen hasta 43 compuestos en manantiales y a 9 en pozos, lo que hace suponer que los COSV no han migrado hacia los acuíferos; es importante observar que los estudios previos realizados en la zona han tenido una diversidad de criterios y objetivos (Murillo *et al.*, 2006).

En un estudio en donde se analizaron las cuatro series de suelo (Progreso, Tepatepec, Lagunilla y Actopan) al realizar muestreos de acuerdo al tiempo de irrigación con aguas negras, se reportó que al menos una de las series presenta problemas de salinidad (serie Lagunilla, CE 14.09 dS m⁻¹), en la zona se presentan suelos de medianamente alcalinos (serie Progreso pH 8.15) a fuertemente alcalinos (series Lagunilla pH 9.09 y Tepatepec pH 8.95), existen suelos entre oxidantes y reductores hasta suelos altamente reductores (series Progreso -100 mV y Tepatepec -151 mV), suelos arcillosos en las cuatro series (contenidos de arcilla $\geq 32\%$), con muy alta y alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) (40.13 y 35.22 cmol(+)g⁻¹ serie Progreso y Tepatepec, respectivamente) por

lo que procesos de adsorción-desorción de cationes es elevada, por lo que concentraciones bajas de metales traza provenientes de las aguas de riego, pueden llegar a depositarse en los suelos, acumularse y lixiviarse, provocando contaminación en la capa arable y la subsiguiente contaminación de cultivos (Prieto-García *et al.*, 2007).

Por último, en un estudio realizado en una zona del DR003, se analizó Cr, Cd, Ni y Pb en el suelo por medio de fraccionamiento de Tessier, cuyo sistema proporciona información sobre el origen y el modo de presentarse de los metales traza en los sedimentos, así como acerca de su disponibilidad biológica y fisicoquímica, su movilización y su transporte (F0: solubles en agua, F1: adsorbidos e intercambiables, F2: unidos a carbonatos, F3: unidos a óxidos, F4: unidos a materia orgánica y F5: residual) y se reportó que el Cd no se encontró en ninguna de las fracciones. El Cr fue reportado en las fracciones 1, 2 y 5; las más altas concentraciones de Ni se encontraron en la fracción 5, y que la concentración de este metal unido a la materia orgánica disminuye conforme incrementa la profundidad del suelo. En cuanto al Pb se presenta en las cinco fracciones, siendo mayor en la fracción 5, seguida de la fracción 1 la cual presentó contenidos altos de este metal y por lo tanto representa un riesgo para los mantos freáticos en caso de ser lixiviado y para las plantas si es absorbido (Juárez, 2007).

Un comparativo de las concentraciones máximas permitidas de metales (Tabla 4) en suelo de acuerdo con Kabata-Pendias (2001), muestra las diferencias que se tienen en diversos países para determinar su peligrosidad.

Tabla 4. Concentraciones máximas permitidas (ppm) de elementos traza en suelos agrícolas en varios países y en diferentes años (Kabata-Pendias, 2001)

| Elemento | Rusia 1986 | G.B. 1987 | EUA 1988 | Alemania 1992 | Unión Europea 1986 | EUA 1993 |
|----------|---------------|--------------|-------------|------------------|-----------------------|-------------|
| Cd | - | 3 -15 | 1.6 | 1.5 | 1-3 | 20 |
| Pb | 20 | 500 - 2000 | 60 | 100 | 50-300 | 150 |
| Cr | 0.05 | - | 120 | 100 | 50-150 | 1500 |
| Ni | 35 | 20 | 32 | 50 | 30-75 | 210 |

En México, la normatividad ambiental actual de acuerdo con la NOM-021-SEMARNAT-2000 define la concentración de los metales en el suelo solo para Cd, Pb y Ni según la tolerancia de los cultivos (Tabla 5).

Tabla 5. Valores sugeridos de elementos tóxicos en mg kg^{-1} en el suelo según la tolerancia de los cultivos (SEMARNAT, 2009)

| Clase | Cd | Pb | Ni |
|-----------|-------------|----------|-----|
| Normal | 0.35 | 35 | 50 |
| Peligroso | 3.00 – 5.00 | 100 -300 | 100 |

2.4 Metales pesados y su efecto contaminante

Se consideran como metales pesados a aquellos elementos cuya densidad es igual o superior a 5 g/cm^3 y debido a su presencia en pequeñas cantidades (inferior al 0.1%) se les denomina elementos traza o metales traza. Se clasifican en dos grupos: a) oligoelementos o micronutrientes, que son necesarios en pequeñas cantidades pero son tóxicos rebasando cierta concentración (As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn), y b) sin función biológica conocida, que son altamente tóxicos para los seres vivos (Ba, Cd, Hg, Pb, Sb y Bi).

Los metales pesados son, potencialmente contaminantes importantes, ya que contaminan el aire, agua, suelo y a las plantas, cuando éstas los absorben en grandes concentraciones o se depositan en el suelo, ésta contaminación afecta a los demás eslabones de las cadenas tróficas (Lema *et al.*, 2005).

En los ecosistemas agrícolas, la mayoría de los metales pesados están incluidos en un ciclo biogeoquímico en el cual los dos componentes fundamentales son el suelo y la planta. Por una parte, dichos elementos llegan al suelo por vía aérea (aerosoles, partículas minerales, polvos suspendidos y transportados por el aire, etc.), terrestre (fertilizantes, plaguicidas, residuos sólidos). Por otra parte se pierden, al ser absorbidos por las plantas, o por lixiviación y erosión. A su vez, existe un equilibrio entre las fracciones disponible y no disponible de estos elementos en el suelo. La importancia de las distintas vías de transferencia de estos elementos varía considerablemente dependiendo del tipo de elemento, especie vegetal, tipo de suelo, prácticas agrícolas, etc. Con frecuencia se producen alteraciones en los aportes o pérdidas de dichos elementos, que modifican su ciclo

y dan lugar a que se encuentren en proporciones tóxicas o deficientes en las plantas (Lema *et al.*, 2005) (Tabla 6).

Tabla 6. Valores para suelos considerados normales y los afectados por anomalías geoquímicas (Bowie y Thornton, 1985).

| Elemento | Rango "normal" (mg kg ⁻¹) | Valores normalmente elevados (mg kg ⁻¹) |
|----------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| As | <5 – 40 | >2500 |
| *Cd | <1 – 2 | >30 |
| Cu | 2 – 60 | >2000 |
| Mo | <1 – 5 | 10 – 100 |
| *Ni | 2 -100 | >8000 |
| Pb | 10 -150 | 10000 |
| Se | <1 – 2 | >500 |
| Zn | 25 – 200 | 10000 |

El contenido promedio de Cd en la corteza terrestre va de 0.1 a 0.2 mg kg⁻¹ y su abundancia es similar en rocas ígneas y rocas sedimentarias. Sus minerales más comunes son grenockita CdS, octavita CdSe y monteponita CdO. Los minerales con que se combina son Zn y Pb, como la esfalerita, biotita y anfíbolos. El Cd tiene mayor afinidad por el S que por el Zn y por lo tanto su movilidad en un ambiente ácido es mayor que la del Zn. Aunque el Cd tiene la misma valencia y similar radio iónico que el Ca, no es un sustituto del Ca en minerales. Durante los procesos de meteorización, el Cd forma compuestos simples, como CdO, Cd(OH)₂, CdCl₂ y CdF₂ que son fácilmente móviles. El cadmio es considerado como uno de los metales más ecotóxicos con efectos adversos en todos los procesos biológicos de los seres humanos, animales y plantas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

El cadmio se produce principalmente como un subproducto de la minería y el refinado del Zn. También se recupera a partir de materiales reciclados, tales como baterías Zn-Cd. Su uso principal es en el sector de la producción de baterías Ni-Cd y Ag-Cd, además se utiliza como pigmento amarillo en revestimientos y estabilizadores. Por sus propiedades físicas y químicas, se agrega a las aleaciones como estabilizador de plásticos diversos para proporcionar protección a la luz solar, ataque químico o degradación por calor (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). El promedio mundial de concentración de Cd en el suelo se estima en un rango de entre 0.06 y 1.1 mg kg⁻¹, en promedio es 0.5 mg kg⁻¹. En suelos no contaminados, su contenido es altamente regulado por la textura del suelo y el

promedio es de 0.22 a 0.51 mg kg⁻¹ en suelos ligeros arenosos y en suelos pesados arcillosos, respectivamente (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

En cuanto al níquel, en la corteza terrestre su promedio se ha estimado en 20 mg kg⁻¹, y en las rocas ultramáficas oscila entre 1 400 y 2 000 mg kg⁻¹. Su concentración disminuye con el aumento de la acidez de las rocas, hasta el rango de 5 a 20 mg kg⁻¹ en los granitos. Las rocas sedimentarias contienen Ni en el rango de 5 a 90 mg kg⁻¹, siendo más alto en los sedimentos arcillosos. El Ni revela afinidad tanto calcofílica como siderofílica y se combina fácilmente con Fe metálico. El Ni es el principal mineral metálico de pentlandita (Ni, Fe)₉S₈ y pirrotita Fe_{1-x}Ni. Después de la erosión, la mayoría del Ni es coprecipitado con óxidos de Fe y Mn, y se incluye en goethita, limonita, serpentinita, así como en otros minerales de Fe. También se asocia con los carbonatos, fosfatos y silicatos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). La materia orgánica presenta una fuerte capacidad de adsorción de Ni, por lo tanto, es probable que esté altamente concentrado en el carbón y el petróleo. Esta concentración es al parecer un efecto de la precipitación del Ni como sulfuros en los sedimentos ricos en organismos y bajo condiciones reductoras. Por lo tanto, una proporción significativa de las cargas de Ni para el medio ambiente es la combustión (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

El níquel ha sido ampliamente utilizado en varias industrias, como en la producción de aleaciones para la industria de la aviación y los recubrimientos industriales. Se utiliza en diversas aleaciones (por ejemplo, níquel-plata) que proporcionan resistencia a la oxidación y a la corrosión para su uso con ácidos y sales. Es ampliamente utilizado para componentes magnéticos (por ejemplo, cintas magnéticas, imanes permanentes) y equipos eléctricos. Las aleaciones de Ni se utilizan para herramientas y tubos utilizados en la medicina y en tecnología de los alimentos, así como en equipo de cocina. Sus compuestos se utilizan como colorantes en la manufactura de cerámica y vidrio, y las pilas contienen compuestos de Ni-Cd. El níquel ha sido un catalizador común en la hidrogenación de grasas y aceites, y para la oxidación de diversos compuestos orgánicos. La concentración de Ni en la superficie del suelo refleja tanto el impacto de los procesos de formación de suelo y como de la contaminación. El rango medio del contenido de Ni varía entre 19 y 22 mg kg⁻¹, en

general, se reporta un aumento ligero del contenido de Ni en los suelos agrícolas comparados con suelos no agrícolas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

2.4.1 El suelo y la movilidad de los metales pesados

El suelo es un cuerpo natural tridimensional, organizado e independiente, con constituyentes, propiedades y génesis que son el resultado de la actuación de una serie de factores activos (clima, organismos, relieve y tiempo) sobre un material pasivo (roca madre). El suelo en su etapa inicial representa la diferenciación de sus constituyentes y en la etapa final estos constituyentes se reorganizan y evolucionan para formar el suelo. Los procesos de transformación básicos de un suelo son la meteorización física, alteración química y translocación de sustancias, los que afectan a la fase mineral y orgánica; en la formación de un suelo intervienen un conjunto de procesos complejos y muy heterogéneos que están relacionados con la biosfera, la hidrósfera, la atmósfera y la litosfera (Dorronsoro, 2011) (Figura 5).

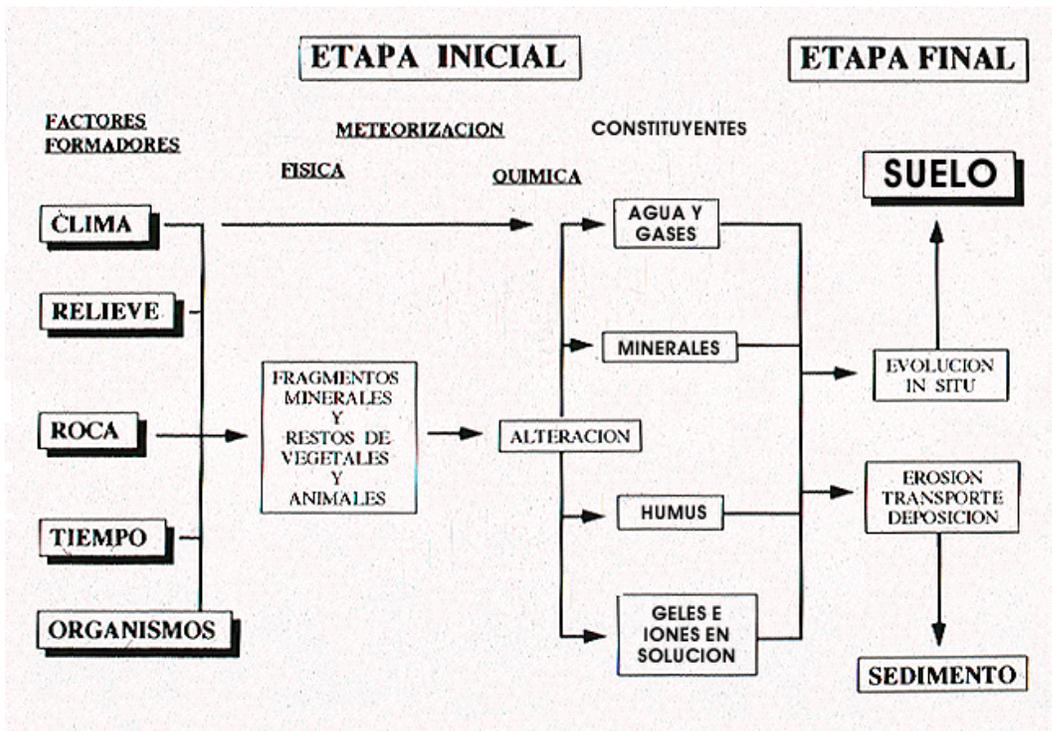


Figura 5. La actuación de diferentes factores en la formación de un suelo (Dorronsoro, 2011).

El suelo está constituido por la fase sólida (minerales del suelo, materia orgánica), la fase líquida (el agua y soluciones del suelo) y la fase gaseosa (la atmósfera del suelo). El suelo es un recurso natural que desempeña diversas funciones en la superficie de la Tierra, proporcionando un soporte mecánico así como nutrientes para el crecimiento de plantas y microorganismos. Su matriz de minerales, aire, agua, materia orgánica y organismos definen el tipo de suelo junto con las condiciones particulares del sitio (Volke y Velasco, 2002).

En el suelo se pueden presentar condiciones que influyen en mayor o menor medida sobre la capacidad de su fracción sólida para retener a los metales pesados aportados por el agua residual no tratada (negra), las características físico-químicas son un factor importante para la concentración y disposición de metales, tanto para las plantas como para los animales (Fitter and Kay, 1987). Así, cada elemento se comportará en el suelo de una manera determinada, ya que son muchas las interrelaciones existentes e influyentes en el sistema suelo-planta.

Los metales pesados presentes en los suelos no se comportan como elementos estáticamente inalterables, sino que siguen pautas de movilidad general. La dinámica de los metales pesados en el suelo puede clasificarse en: 1) movilización a las aguas superficiales o subterráneas, 2) transferencia a la atmósfera por volatilización, 3) absorción por las plantas e incorporación a las cadenas tróficas y, 4) retención de metales pesados en el suelo de distintas maneras: disueltos o fijados, retenidos por adsorción, complejación y precipitación (Navarro-Aviñó *et al.*, 2007).

Las propiedades físicas relacionadas con los procesos de contaminación son la textura, estructura, densidad, porosidad, fase líquida y gaseosa, e intercambio de calor. Las químicas son la capacidad de intercambio catiónico, la materia orgánica, el pH, la conductividad eléctrica y el potencial redox.

La contaminación del suelo se puede definir como el aporte de un elemento o de un compuesto químico que provoca un aumento en la concentración inicial, lo que produce efectos desfavorables en el medio que la contiene (Porta *et al.*, 2003). La contaminación provoca una perturbación que disminuye su calidad y aptitud para su uso. El suelo posee una cierta capacidad tampón frente a los elementos contaminantes que se incorporan, en donde el efecto de éstos se manifestará hasta pasado un cierto tiempo. El término resiliencia

se ha introducido en relación al comportamiento de los suelos y se considera como la capacidad de un suelo para conservar o recuperar su calidad o degradarse al ser sometido a ciertas actividades o usos, por lo que la resiliencia del suelo dependerá de sus características o propiedades edafológicas (Porta *et al.*, 2003).

El tipo y composición del suelo, las características de las especies orgánicas e inorgánicas y su poder quelante, el valor del pH en el medio, el estado redox y la especiación química, así como las interacciones suelo/planta de la rizósfera, la naturaleza, sensibilidad y edad del vegetal ocupan un lugar central en las relaciones de disponibilidad, toxicidad y respuesta de las plantas al estrés por metales (Lema *et al.*, 2005).

En la mayoría de los suelos, el 99% de Cd se asocia con los coloides del suelo, por lo tanto una gran proporción se produce en la solución del suelo (Christensen y Huang, 1999). El cadmio puede formar varios tipos de iones complejos y quelatos orgánicos. Su concentración en la solución del suelo puede variar de 0.2 a 300 $\mu\text{g L}^{-1}$. Puede estar como las siguientes especies catiónicas: CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdHS^+ y como especies aniónicas: CdCl_3^- , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$, $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{HS})_4^{2-}$ (Kabata-Pendias y Sadurski, 2004). Taylor y Percival (2001) estudiaron que el Cd en la solución del suelo es fácilmente disponible para las plantas. Entre el 55 y el 90% de Cd en la solución del suelo está presente como iones libres de metal Cd^{2+} , aunque la especiación de un metal en la solución depende de las concentraciones de los ligandos y complejos metálicos.

Según Welch y Norvell (1999), además de especies inorgánicas, el Cd en la solución del suelo también puede estar en los complejos de diversos ácidos orgánicos tales como aminoácidos, ácidos húmicos y fúlvicos. Basta *et al.*, (2001) demostraron la importancia de la materia orgánica para adsorción del Cd y de Pb, sin embargo, indican que sólo el pH está correlacionado significativamente con la adsorción del metal, por lo que el pH es una variable que controla la complejación del metal por la materia orgánica. Además, las reacciones de oxidación-reducción y formación de complejos son importantes para la movilidad de Cd en los suelos (Herrero y Martín, 1993). Lamy *et al.*, (1993) explicaron que el pH (4.4 - 7.0) influye en la capacidad de adsorción de Cd e implica la competencia entre los cationes y protones por la adsorción sobre los componentes del suelo, así el aumento de pH resulta en el aumento de la adsorción de Cd en el material húmico. La precipitación de Cd puede ocurrir por su actividad alta bajo condiciones alcalinas ($\text{pH} > 7.0$), y en

condiciones anaerobias, el Cd en la solución del suelo se rige por la precipitación de sulfuro. El cadmio es muy móvil en condiciones oxidantes: $\text{pH} < 3$, en contenidos bajos de partículas ricas en Fe, y ligeramente móvil en presencia de partículas oxidantes y $\text{pH} > 5$. Sin embargo, en condiciones reductoras y en presencia de sulfuro de hidrógeno y $\text{pH} > 5$ la movilidad de Cd es alta (Kabata-Pendias y Sadurski, 2004).

El Ni en el suelo es ligeramente móvil y se presenta principalmente en la fracción residual, en más del 50% del total de su contenido en los suelos arcillo-arenosos, y alrededor del 70% en la materia orgánica de un estuario. Sin embargo, en los horizontes de la superficie del suelo, se presenta ligado en las formas orgánicas, una parte de las cuales son quelatos fácilmente solubles. La unión del Ni a compuestos orgánicos puede ser muy fuerte, lo que afecta su movilidad. Por el contrario, la removilización del Ni de la fase sólida parece ser posible con la presencia de ácidos fúlvicos y húmicos. Por lo tanto, el Ni puede ser muy móvil en suelos con alta capacidad de complejación (por ejemplo, suelos ricos en materia orgánica). En general, la movilidad del Ni es inversamente relacionada con el pH del suelo. Varias características del suelo, como la arcilla, el contenido de materia orgánica y el pH, controlan el comportamiento del Ni y su fitodisponibilidad (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). Las concentraciones de Ni en la solución del suelo varían de 3 a $150 \mu\text{g L}^{-1}$, en función del tipo de suelo y las técnicas utilizadas. Las especies de Ni en la solución del suelo se han especificado como sigue: cationes: Ni^{2+} , NiOH^+ , NiHCO_3^+ , y aniones: HNiO_2^- , Ni(OH)_3^- . También se presentan en la solución del suelo, compuestos complejos como Ni(OH)_2^0 y NiSO_4^0 , que poseen una constante de estabilidad relativamente alta (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

2.4.2 Fitotoxicidad de los metales pesados

El término fitotoxicidad normalmente ha sido asociado con el fenómeno causado por una sustancia potencialmente dañina en el tejido vegetal que afecta su óptimo crecimiento y el desarrollo de la misma; la fitotoxicidad en las plantas se establece según su comportamiento y los signos que presentan a lo largo de su crecimiento, además de tomar en cuenta las características ambientales y de manejo del área donde estén cultivadas (McGrath y McCormack, 1999).

Las plantas superiores absorben metales pesados del suelo en función de su concentración y disponibilidad biológica, la composición de los exudados radiculares, las micorrizas y materia orgánica en el suelo, el pH, el potencial redox, la temperatura y la concentración de otros elementos. Las plantas no tienen un mecanismo de transporte específico para los metales no esenciales por lo que utilizan sistemas de transporte de moléculas similares, como el Cd que emplea canales de Ca. Según la capacidad de distribución del metal pesado las plantas pueden ser acumuladoras, es decir, almacenan activamente el elemento tóxico en sus tejidos y tienen un sistema de transporte desde la raíz a la parte aérea, y pueden ser plantas exclusoras, que tienen restringida tanto la absorción del metal del suelo como su transporte a la parte aérea – translocación- (Naya, 2007).

La capacidad de la planta para tomar los elementos químicos del medio se evalúa en relación de la concentración del elemento en la planta y la concentración del elemento en el suelo, siendo algunos elementos más susceptibles a la fitodisponibilidad que otros (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

La bioacumulación se entiende como el aumento de la concentración de un elemento químico en un organismo, en un cierto plazo de tiempo, comparada con la concentración de dicho elemento en el ambiente (Angelova *et al.*, 2004). Así mismo, la toxicidad de un elemento químico está relacionada con la imposibilidad del organismo afectado para mantener los niveles necesarios de excreción. El proceso se agrava cuando se biomagnifica, es decir cuando el elemento se transfiere a los diferentes compartimentos ambientales, siendo en los niveles superiores de la cadena trófica donde se encuentran los mayores niveles de contaminantes (Navarro-Aviñó *et al.*, 2007).

En plantas agrícolas, la acumulación del metal depende del tipo de cultivo, ya que no todas las plantas acumulan metales tóxicos en igual cantidad (Prince *et al.*, 2002).

En las plantas, el transporte de iones orgánicos y el agua (savia bruta) va desde la raíz hasta las hojas mediante una serie de células tubulares que pertenecen a un tejido leñoso denominado xilema. La fuerza que mueve esta solución no radica en las células del tejido xilemático, sino en la fuerza propia del proceso de ósmosis y en otra fuerza conocida como fuerza de succión. La ósmosis se produce porque existe una gran diferencia de concentración entre la parte superior de la planta (hojas, inflorescencias) donde es mayor y la parte inferior, es decir existe un potencial hídrico favorable al impulso ascendente. La

fuerza de succión se produce cuando en las hojas se pierde agua por transpiración, las moléculas perdidas producen una succión de nuevas moléculas cercanas para remplazar a las anteriores, de tal manera que se produce una fuerza que atrae desde las raíces hacia las hojas (Navarro-Aviñó *et al.*, 2007).

Las plantas no tienen ningún requerimiento metabólico por el Cd, sin embargo, su relativamente fácil disponibilidad, lo convierte en un riesgo grave para la salud de los consumidores. Su concentración en los alimentos, especialmente en los forrajes es de gran preocupación, el contenido de Cd en las plantas alimenticias varía en el rango de 5-400 $\mu\text{g kg}^{-1}$ y es un poco más alto en los vegetales de hoja verde y en las raíces que en otras partes de la planta (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

El Cd es uno de los metales pesados más fácilmente absorbido por las plantas, se ha demostrado que inhibe la absorción de diversos elementos esenciales (Fe, Zn, K, Na, Cu, N y P) y la actividad de numerosas enzimas al unirse a grupos sulfhidrilos (-SH), al inducir cambios conformacionales y al sustituir iones metálicos como el Zn en las metaloproteínas (Clemens, 2006). Las plantas disponen de diversos mecanismos para evitar la toxicidad de los metales pesados a nivel celular (pared celular y exudados de la raíz, transportadores en la membrana plasmática, ácidos orgánicos, metalotioneínas, fitoquelatinas) siendo el objetivo final impedir su acumulación en el citosol (Naya, 2007).

Las plantas no tienen un mecanismo de transporte específico para los metales no esenciales por lo que utilizan sistemas de transporte de moléculas similares, como es el caso del Cd, que emplea canales de Ca, así el metal tóxico puede absorberse por la planta (Clemens, 2006). Al ser el Cd un elemento no esencial, no existen mecanismos de entrada especiales para su absorción, siendo las raíces la principal vía de ingreso a la planta. Se reconoce que el Cd ingresa a la célula mediante transportadores específicos de calcio LCT₁ (Low affinity Cation Transporter 1) y por la proteína IRT₁ (Iron Responsive Transporter 1) que pertenece a la familia de transportadores del Zn y del Fe. En la membrana de la vacuola se localiza a la Nramp (Natural resistance-associated macrophage protein) y un cotransportador de $\text{Cd}^{2+}/\text{H}^{+}$ que pueden movilizar al metal. El Cd dentro de la célula se une a ligandos como el glutatión (GSH), a fitoquelatinas (PCs) y a ácidos orgánicos como el citrato. Otra vía de quelación son las metalotioneínas (MTs) donde forma complejos Cd-ligando para ser transportado (Rodríguez *et al.*, 2008). El cadmio pasa de la raíz al xilema a

través del apoplasto y/o simplasto formando complejos (Clemens *et al.*, 2002), acumulándose de manera preferencial en la raíz, donde es secuestrado por la vacuola, y una parte menor se transporta a la parte aérea (Chan y Hale, 2004).

En la toxicidad por Cd se considera que uno de los síntomas más extendidos es la clorosis producida por una deficiencia de hierro (Benavides *et al.*, 2005), que provoca desequilibrios en el metabolismo del cloroplasto, lo que inhibe la síntesis de clorofila, reduciendo la actividad enzimática relacionada con la fijación de CO₂ (Maksymiec *et al.*, 2007). Varias plantas nativas, como árboles, arbustos, hierbas, helechos y musgos pueden acumular cantidades considerables y variables de Cd que oscila entre 7 y 2 700 µg kg⁻¹ con un valor promedio de 529, su acumulación o exclusión es diferente según la familia (Brassicaceae y Fabaceae) a la que pertenezca (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

En cuanto al Ni, al ser un micronutriente es requerido en pequeñas cantidades pero al aumentar éstas puede volverse tóxico (Peralta-Videa *et al.*, 2002). El contenido de Ni en forrajes varía de 0.06 a 2 mg kg⁻¹. El níquel es fácilmente extraído de los suelos por las plantas y su contenido en plantas son formas simples del Ni en los suelos. Las plantas absorben más fácilmente la forma iónica Ni²⁺ que cuando está quelada. Ambos factores, edafológicos y vegetales afectan estos procesos y el factor más pronunciado es el pH del suelo. En las plantas, el Ni es muy móvil y es fácilmente acumulado en hojas y semillas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). El síntoma más común de la fitotoxicidad del Ni es la clorosis seguida de coloración amarillenta y necrosis de las hojas, esto es inducido principalmente por una interacción de Ni-Fe; niveles foliares bajos de Fe están estrechamente relacionados con concentraciones tóxicas de Ni. Las plantas bajo estrés de Ni presentan retraso de absorción de los nutrientes, problemas de desarrollo de la raíz, y disfunciones metabólicas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

En general, el rango de exceso o cantidades tóxicas de Ni en la mayoría de las especies de plantas varía de 10 a 1000 mg kg⁻¹. Varias plantas son conocidas por su gran tolerancia e hiperacumulación de Ni, como son las especies de las familias Boraginacea, Cruciferae, Mirtaceae, Leguminosae, y Cariofilacea.

Por otro lado, los metales pesados desencadenan un estrés oxidativo que provoca diversos efectos tóxicos en las plantas, algunos de ellos comunes a otros estreses abióticos, como son la inhibición del crecimiento y la formación de pelos radicales. Además, los metales pesados inactivan algunas enzimas del ciclo de Calvin (Rubisco, fosfoenolpiruvato carboxilasa), dañan la membrana plasmática e inducen la formación de Especies Reactivas de Oxígeno (ERO o ROS -Reactive Oxygen Species-) (Pal *et al.*, 2006).

Las defensas antioxidantes de la planta son insuficientes para controlar los niveles intracelulares de ROS y éstas pueden producir daño oxidativo a lípidos, proteínas, DNA y otras biomoléculas esenciales, la acumulación de los productos de oxidación en las células es considerada como evidencia de un “estrés oxidativo” (Naya, 2007).

Se ha observado que plantas expuestas a Cd o algunos otros metales pesados aumentan el contenido de ROS y se induce un estrés oxidativo con acumulación de H₂O₂ y activación de la peroxidación lipídica. Y la respuesta de los antioxidantes están en función de la concentración del metal y del tejido analizado (Pal *et al.*, 2006), por lo anterior la fisiología global de la planta puede verse afectada.

Al ser la clorosis un efecto en la planta por la presencia de metales tóxicos, sirve estimar la concentración de clorofila en tejidos vegetales, ésta se determina por extracción con acetona o con N,N-dimetilformamida, que es un método utilizado para evaluar el estado nutrimental del cultivo en lo que se refiere al nitrógeno, magnesio y fierro principalmente (Sachdchina y Dimitrieva, 1995).

Reeves *et al.*, (1993) reportaron que la cantidad de clorofila y de nitrógeno total determinados por métodos tradicionales en leguminosas, gramíneas, frutales y hortalizas presenta una alta correlación con las unidades SPAD medidas con el detector de clorofila Minolta SPAD-501 (Soil Plant Analysis Development). Entonces los valores SPAD pueden sustituir la determinación de clorofila (Rodríguez *et al.*, 1998). Con el modelo SPAD-502, Turner y Jund (1991) demostraron que la “unidad SPAD” es proporcional al contenido de nitrógeno en la planta de arroz, por lo que la determinación de la clorofila mediante el uso de unidades SPAD es un indicador del estado fisiológico de la planta. Los valores SPAD se basan en que la luz que llega a la hoja, una parte se absorbe por la clorofila y la otra parte que se refleja es detectada por la celda del SPAD y se convierte en una señal eléctrica. La cantidad de luz que se capta por la celda es inversamente proporcional a la cantidad de luz

absorbida por la clorofila, la señal se procesa y la absorbancia se cuantifica en valores de 0 a 199; las unidades SPAD serán de acuerdo al tono verde de las hojas (Krugh *et al.*, 1994) y el valor de las unidades SPAD disminuye conforme el desarrollo de la planta.

2.5 Tecnologías de remediación

En México, al igual que en muchos países, la prevención de la contaminación del ambiente (suelo, agua y aire) y su recuperación debe ser una prioridad. Por lo que es necesario el desarrollo de tecnologías para la prevención de la contaminación, su tratamiento y la remediación del sitio contaminado.

El término «tecnología de tratamiento o de remediación» implica cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias que alteran la composición de una sustancia peligrosa o contaminante a través de acciones físicas, químicas o biológicas de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado. Las tecnologías de remediación representan una alternativa a la disposición de desechos peligrosos que no han sido tratados. Sus posibilidades de éxito, bajo condiciones específicas de un sitio, pueden variar ampliamente. Entonces, el uso de una tecnología de remediación en particular depende, además de los factores específicos del sitio y de las propiedades fisicoquímicas del contaminante, de su disponibilidad, de la fiabilidad demostrada o proyectada, de su estado de desarrollo (laboratorio, escala piloto o gran escala) y de su costo (Volke y Velasco, 2002).

Las tecnologías de remediación pueden clasificarse con base en los siguientes principios: (a) estrategia de remediación; (b) lugar en que se realiza el proceso de remediación y (c) tipo de tratamiento (Volke y Velasco, 2002):

2.5.1 Estrategias de remediación

Son tres estrategias básicas y pueden usarse separadas o en conjunto para remediar los sitios contaminados:

- Destrucción o modificación de los contaminantes. Este tipo de tecnologías busca alterar la estructura química del contaminante.

- Extracción o separación. Los contaminantes se extraen y/o separan del medio contaminado, aprovechando sus propiedades físicas o químicas (volatilización, solubilidad, carga eléctrica).
- Aislamiento o inmovilización del contaminante. Los contaminantes son estabilizados, solidificados o contenidos con el uso de métodos físicos o químicos. Los métodos de estabilización usualmente implican la adición de ligantes químicos, tales como cemento, silicatos, o puzolanas, que limitan la solubilidad o movilidad de los residuos, a pesar de la manipulación física, las características de los residuos pueden no ser cambiadas o mejoradas.

Según el lugar donde se realice el proceso de remediación:

- *In situ*. Son las aplicaciones en las que el suelo contaminado es tratado, o bien, los contaminantes son removidos del suelo contaminado, sin necesidad de excavar el sitio. Es decir, se realizan en el mismo sitio en donde se encuentra la contaminación.
- *Ex situ*. La realización de este tipo de tecnologías, requiere de excavación, dragado o cualquier otro proceso para remover el suelo contaminado antes de su tratamiento que puede realizarse en el mismo sitio (*on site*) o fuera de él (*off site*).

2.5.2 Tipo de tratamiento

Las tecnologías de tratamiento tienen como objetivo la disminución de la movilidad o la disminución del potencial de movilidad de materiales contaminantes para evitar que dichos contaminantes sigan circulando por el medioambiente. El concepto de inmovilización se refiere a las medidas que inhiben la movilidad de contaminantes en el sitio mismo de depósito del contaminante. Para inmovilizar a los contaminantes se utiliza usualmente materiales auxiliares como son: pegamentos, endurecedores, activadores, cementos, cal o yeso con adición de agua (Ruiz, 2004).

Esta clasificación se basa en el principio de la tecnología de remediación y se divide en tres tipos de tratamiento:

- Tratamientos fisicoquímicos. Se utilizan las propiedades físicas y/o químicas de los contaminantes o del medio contaminado para destruir, separar o contener la contaminación.

- Tratamientos biológicos (biorremediación). Utilizan las actividades metabólicas de ciertos organismos (plantas, hongos, bacterias) para degradar (destrucción), transformar o remover los contaminantes a productos metabólicos inocuos.
- Tratamientos térmicos. Utilizan calor para incrementar la volatilización (separación), quemar, descomponer o fundir (inmovilización) los contaminantes en un suelo.

Para alcanzar los objetivos de la inmovilización son utilizados los siguientes procesos físico-químicos:

1. Unión química como consecuencia de reacciones químicas.
2. Unión física por incrustación de los contaminantes en una matriz durable y resistente.
3. Disminución de la solubilidad del contaminante a través de la adición de materiales auxiliares que aumentan la adsorción.

Con la inmovilización se persiguen los siguientes fines y efectos a largo plazo:

1. Disminución de la capacidad de lixiviación o de la capacidad de solubilidad a través de una transformación química o incrustación física.
2. Disminución de la superficie específica por ejemplo a través de la formación de conglomerados.
3. Disminución de la capacidad de formación de polvos a través de un aumento de la dureza.
4. Disminución de la permeabilidad del agua a través de una reducción de la porosidad por compactación o aumento de la densidad.
5. Aumento de la resistencia mecánica a la presión y de la capacidad de almacenamiento y de la capacidad mecánica de soporte.
6. Transformación de materiales de un estado fluido a un estado sólido.
7. Después de un tratamiento debe yacer el material contaminado inmovilizado en forma sólida.

2.5.3 La cal en los procesos de remediación

Bautista (1999) mencionó que las concentraciones de metales intercambiables en el suelo varían debido a la composición del agua de riego o más generalmente a la

composición iónica del agua suministrada al suelo, independientemente del fin con el cual se le agregó y algunos investigadores (Tessier *et al.*, 1979; Hickey *et al.*, 1984; Gibson *et al.*, 1986 en: Bautista, 1999) han encontrado cantidades importantes de metales pesados ligados a carbonatos. En el campo se pueden tener cambios ligeros de pH a nivel de la rizósfera debido a la actividad vegetal y microbiana, estos cambios aunque pequeños (pH 0.2) pueden hacer biodisponibles a algunos metales, este efecto también puede llevarse a cabo debido al riego agrícola cuando se utilizan aguas residuales, por lluvia ácida y por la adición de abonos.

En los suelos agrícolas con pH neutro puede decrecer su porcentaje de bases intercambiables debido a procesos naturales como el intemperismo y por una intensa explotación agrícola, que de manera gradual se acidifican y empobrecen, y la adición de cal se hace necesaria (Goijberg y Aguilar, 1987).

La necesidad de cal de un suelo se define como la cantidad de un material encalante necesario para neutralizar la acidez del suelo y así elevar su pH hasta un valor que no tenga efectos negativos sobre las plantas. La aplicación de cal tiene como objetivo: 1) inactivar el Al_3 intercambiable y en solución, 2) reducir la retención de fósforo, 3) contrarrestar deficiencias de Ca, Mg o Mo, 4) mejorar la actividad microbiológica y 5) elevar la capacidad de intercambio catiónico (Goijberg y Aguilar, 1987).

Los carbonatos presentes en los suelos se encuentran a menudo metaestables (de lenta transformación) y en variedades polimórficas (misma composición química pero diferentes estructuras cristalinas debido al cambio de ciertas condiciones externas), por tanto, sensibles a condiciones de drenaje, también son constituyentes comunes en los suelos donde la evapotranspiración potencial es superior a la lluvia. Por otra parte, en suelos con una alta permeabilidad, los carbonatos son fácilmente disueltos y lixiviados, sin embargo, el Ca es generalmente el catión predominante en las soluciones de casi todos los suelos (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

La calcita es la más extendida y forma relativamente móvil de carbonatos de Ca presente en los suelos, suele ser muy dispersa y tiene una gran influencia en el pH de los suelos y, por tanto, en el comportamiento de los elementos traza u oligoelementos. Los oligoelementos pueden coprecipitarse con los carbonatos de Ca presentes en el suelo, siendo incorporados en su estructura, o pueden ser adsorbidos por óxidos (principalmente

de Fe y Mn) que se precipitaron dentro de otros carbonatos u otras partículas del suelo. Los iones metálicos también pueden influir en los procesos de precipitación de carbonatos. La mayor afinidad para reaccionar con los carbonatos se ha observado para el Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U, y Zn (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

Sin embargo, una amplia variedad de elementos geoquímicos bajo diversos ambientes geoquímicos pueden sustituir al Ca en diferentes proporciones en nódulos de calcita. Los carbonatos pueden ser el elemento dominante de elementos traza en un suelo en particular, pero el mecanismo más importante para regular el comportamiento de los oligoelementos por carbonatos está relacionado con la variación del pH del suelo (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

Las fuentes antropogénicas de Cd en los suelos, y en especial en los cultivables son una gran preocupación. La tasa de depositación de este metal en Europa ha sido reportada como $3.0 \text{ g ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$ (Pacyna, 1990) y en E.U.A. alrededor de 300 t de Cd (22% de las emisiones totales) se depositaron en el suelo en 1996 (TRI96, 1998). Es muy probable que la tasa de depositación de Cd en los países industrializados se reducirá debido a las estrictas regulaciones ambientales y a la disminución de la producción de Cd (Beavington *et al.*, 2004).

Considerando las fuentes de Cd en el suelo, las principales fuentes de contaminación son la depositación atmosférica y los fertilizantes fosfatados. La mayor parte de la contaminación de Cd, más del 90%, permanece en la superficie del suelo, en una capa de 15 cm de profundidad. La aplicación de fertilizantes fosfatados produce un aumento en la concentración de Cd en la solución del suelo. Sin embargo, el aumento de Cd también puede ser debido a su desorción en la matriz del suelo que se produce en suelos de pH bajo (Taylor y Percival, 2001). Varios métodos, incluyendo la incineración de los suelos, los procesos de adsorción y desorción, la solubilidad, el tratamiento químico y la biodegradación se han aplicado para la remediación del suelo (Cunningham y Berti, 2000).

Una amplia variedad de enmiendas al suelo, tales como cal, compuestos de fosfato y biosólidos alcalinos estabilizados se han identificado por ser efectivos en la inmovilización de metales, reduciendo su biodisponibilidad en los suelos (Bolan *et al.*, 2003; Bolan *et al.*, 2003a, Bolan *et al.*, 2003b).

Por lo general en suelos ácidos es mayor la fitodisponibilidad de metales que en suelos alcalinos, y es común el encalado de suelos ácidos para disminuir la toxicidad del aluminio y el manganeso, se ha reportado que también puede limitar la absorción de metales por las plantas (Bolan *et al.*, 2003).

El encalado es una práctica que reduce la absorción de Cd, así como otros metales en plantas de cultivo. La eficacia de la cal en su absorción por las plantas depende en gran medida del cambio relativo en el pH y la concentración de Ca^{2+} en la solución del suelo (Adriano *et al.*, 2004). Incluso las cenizas volátiles del carbón (si tiene propiedades alcalinas) pueden disminuir la disponibilidad de Cd en las plantas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

Muchos parámetros del suelo controlan la absorción del Cd por las plantas y algunas especies de plantas revelan una capacidad inusual para su absorción de los suelos. Diferentes plantas pueden ser utilizadas para remediar suelos contaminados, pero la tasa de crecimiento es muy importante cuando se considera fitoextracción de minerales (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

La aplicación de cal como enmienda puede inmovilizar metales (Tabla 7) por el aumento de la carga negativa en suelos de carga variable, por la formación de hidróxidos fuertemente ligados a las especies metálicas, por la precipitación de metales como hidróxidos y por el aumento de la actividad microbiana. También causa una inhibición de la translocación del metal de la raíz a las partes aéreas (Bolan *et al.*, 2003).

Un aspecto que toma importancia, como se menciona es que la carga negativa en suelos de carga variable por lo general se incrementa debido a la adición de compuestos con cal – CaCO_3 , Ca(OH)_2 , en donde el Ca^{2+} compite fuertemente con el Cd^{2+} para la adsorción en el suelo, materiales como el CaCO_3 se disuelven lentamente y resulta menor su competencia (Bolan *et al.*, 2003). En suelos con pH básicos la carga variable es debida a la materia orgánica y otros componentes, la superficie del suelo está cargada negativamente entonces la presencia de CaCO_3 , H_2O y Cd^{2+} hace que el catión sea solvado y adsorbido en la superficie formando complejos de esfera externa que son inestables y se vuelven intercambiables, si hay mas Ca^{2+} habrá mayor sitios de intercambio y entonces el Cd^{2+} puede complejarse con moléculas del solvente como compuesto solvado Cd(OH)_2 y como compuesto complejado CdCO_3 (Sposito, 2008; Porta *et al.*, 2003).

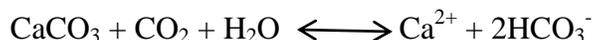
Tabla 7. Algunas referencias sobre inmovilización y fitodisponibilidad de cadmio por materiales encalantes (Bolan *et al.*, 2003)

| Material encalante | Fuente de cadmio | Observaciones | Referencia |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| CaCO ₃ | Fertilizante | Disminuye la concentración de Cd en tallo | Andersson y Siman (1991) |
| CaCO ₃ (10 g kg ⁻¹) | Lodos de depuradora enriquecidos con Cd | Disminuye la fitotoxicidad de Cd en trigo | Bingham <i>et al.</i> , (1979) |
| CaCO ₃ (2.1–45 Mg ha ⁻¹) | Lodos de depuradora | Disminuye el Cd en solución; se incrementa la fracción residual y su absorción | Brallier <i>et al.</i> , (1996) |
| CaCO ₃ (a pH 7.4) | Suelo arable/lodos de depuradora | Disminuye la adsorción de Cd ²⁺ | Hooda y Alloway (1996) |
| CaCO ₃ (0–1000 mg kg ⁻¹) | Suelo arable | Aumenta el Cd en la planta a bajos niveles de CaCO ₃ ; disminuye a niveles altos | John <i>et al.</i> , (1972) |
| CaCO ₃ (0–10 g kg ⁻¹) | Suelo arable | Disminuye la absorción de Cd por la lechuga | Lehoczky <i>et al.</i> , (2000) |
| Caliza (83% CaCO ₃ y 12% MgCO ₃) | Suelo arable | No afecta la absorción de Cd en plantas de girasol | Li <i>et al.</i> , (1996) |
| CaCO ₃ (3000 kg ha ⁻¹) | Suelo arable | Disminuye el Cd extraíble en suelos y en planta | Macleán (1976) |
| CaCO ₃ , MgCO ₃ , CaSO ₄ | Suelo arable | Disminuye la concentración de Cd con CaCO ₃ y MgCO ₃ , pero aumenta con CaSO ₄ | Williams y David (1976) |
| CaCO ₃ (1–5 g kg ⁻¹) | Suelo arable | Disminuye el Cd extraíble en suelo y en planta | Singh <i>et al.</i> , (1995) |
| CaCO ₃ | Suelo para pastura | Disminuye la concentración de Cd en tejido vegetal | Tyler y Olsson (2001) |

Otros investigadores (John *et al.*, 1972; Williams y David, 1976) afirman que añadir cal o yeso al suelo incrementa la fitodisponibilidad de los metales por el intercambio del Ca²⁺ con el ion metálico y por consiguiente se aumenta la concentración del metal en la solución del suelo.

Por su parte Xiong y Lu (1993), estudiaron que una enmienda con cal transfiere la fracción de Cd intercambiable a otras fracciones de menor disponibilidad de acuerdo con los regímenes hidrológicos. En condiciones de tierras altas, el Cd fue trasladado a la fracción residual y en menor medida a la fracción ácida soluble, mientras que en un suelo inundado el Cd intercambiable perdido fue recuperado principalmente en la fracción complejada donde el Cd es potencialmente más disponible para las plantas en comparación con las fracciones residual y ácida soluble. Y concluye que el encalado del suelo para controlar la absorción de Cd por la planta sería más favorable en tierras altas que en condiciones de inundación. Estas condiciones de inundación y sequía son parecidas a las que se practican en el cultivo de alfalfa en el DR 003.

En los suelos carbonatados, el proceso de decarbonatación permite la movilización de los carbonatos, disolviéndolos a la forma de bicarbonatos solubles, esta disolución se realiza por acción del CO₂ disuelto en el agua:



La solubilidad de los CaCO₃ depende del aumento del agua y del CO₂ para que los carbonatos sean disueltos. También puede ocurrir carbonatación secundaria cuando se produce la precipitación de los CO₃ por una disolución del CO₂ disuelto, aumento del pH y aumento de la temperatura (Dorrnsoro, 2011).

La aplicación de cal como tecnología de tratamiento químico *in situ*, puede producir la disminución de la movilidad del metal tóxico cuando se una químicamente con los carbonatos de la cal, y como consecuencia disminuya su capacidad de lixiviación o de solubilidad, y por tanto disminuya también su circulación en el medioambiente.



Es importante conocer la finura del material o de la cal ya que determina el equivalente efectivo o eficiencia relativa del correctivo al suelo, los materiales más finos por tener una mayor superficie específica reaccionan con mayor velocidad y en forma más completa (Tabla 8), los materiales gruesos reaccionan lentamente y en forma incompleta de modo que presentan una importante residualidad. Entonces un material calcáreo de partícula intermedia (1 mm de diámetro) que tiene un equivalente efectivo del 60%, es decir se requerirá 167 kg para igualar el efecto de 100 kg de CaCO₃ de pequeño tamaño de partícula (más fino que malla 60, esto es de diámetro inferior a 250 micrones) que presenta una efectividad o equivalente efectivo del 100 % (Casemag, 2009).

Tabla 8. Equivalente efectivo del material calcáreo en función del tamaño de partícula (Casemag, 2009)

| Tamaño de partícula | Equivalente efectivo % |
|----------------------------------|------------------------|
| Retenido malla 4 (mayor 4.75 mm) | 0 |
| Malla 8 (4.75 – 2.38 mm) | 10 |
| Malla 18 (2.38 – 1.0 mm) | 40 |
| Malla 60 (1.00 – 0.250 mm) | 70 |
| Pasante malla 0 (menor 0.25 mm) | 100 |

Por otro lado, como se mencionó las enmiendas a los suelos pueden mejorar la disponibilidad de nutrientes, entonces la determinación de la dosis de cal en suelos esta relacionada con la capacidad para retenerlos en formas total o parcialmente inasimilable, de esta manera los metales pesados pueden ser o no asimilados por la planta, además es necesario conocer los requerimientos de las plantas, en cuanto a cantidades y momentos, se sabe que las necesidades de nutrientes suelen ser más elevadas al comienzo del periodo vegetativo que en las etapas de floración y fructificación (Porta *et al.*, 2003).

El proceso de acumulación de metales pesados en la región del Distrito de Riego 003 Tula se estimó por Siebe (1994) que es de tres a seis veces superior respecto a la que ocurre en suelos no irrigados con agua residual. Además Kabata-Pendias y Pendias (2001) mencionan que la cantidad de Cd ligado a materia orgánica y a la fracción residual es relativamente más estable que las formas intercambiables, las cuales aumentan significativamente con la aplicación de lodos. Un aspecto preocupante es que está incrementándose la fracción más activa de metales en el suelo, respecto a la disponibilidad para las plantas (Siebe, 1995), entonces, la aplicación de una enmienda de cal al suelo puede disminuir los metales contaminantes y/o actuar como un agente estabilizante, lo que contribuirá a que la cantidad de metal disponible en el suelo sea menor y disminuya su acumulación en la planta.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Comparar las características fisicoquímicas del suelo en el Distrito de Riego 003 Tula, en dos periodos de muestreo y evaluar el efecto de la aplicación de diferentes dosis de cal, como método de remediación, en el contenido de cadmio y níquel en suelo y en alfalfa, y su influencia para disminuir la biodisponibilidad y bioacumulación.

3.2 Objetivos particulares

- Comparar algunas características fisicoquímicas de un suelo agrícola en dos fechas de muestreo (1984 y 2009) del mismo sitio, e investigar la concentración de los metales tóxicos en suelo y en alfalfa en el 2009.
- Evaluar el efecto de diferentes dosis de cal en la concentración de Cd y Ni y en las características fisicoquímicas de un suelo en el Distrito de Riego 003 Tula.
- Evaluar el efecto de la aplicación de diferentes dosis de cal en la bioacumulación de Cd y Ni en plantas de alfalfa.
- Relacionar el contenido de clorofila total con la concentración de Cd y Ni, en respuesta a la aplicación de diferentes dosis de cal agrícola.

4. Materiales y métodos

4.1 Área de estudio

La investigación inició en marzo 2009 en una parcela de 2.83 ha en el municipio de Tlahuelilpan, Hgo., ubicada en el Distrito de Riego 003 Tula, entre las coordenadas 20° 07' 65'' longitud Norte y 99° 12' 88'' longitud Oeste a 2 078 msnm (GPS map 60Cx Garmin). Los suelos del sitio tienen más de 100 años de irrigación con aguas negras (De la Cruz, 1965).

El clima es templado subárido con temperatura media anual de 17°C, una precipitación de 550 mm y evapotranspiración de 1750 mm. La época de lluvias se limita a los meses de junio a septiembre. La vegetación natural se encuentra en las partes montañosas y se compone de matorrales xerófilos como mezquites (*Prosopis juliflora*), huizaches (*Acacia farnesiana*), yucas (*Yucca spp.*) así como una gran diversidad de cactáceas, y los valles se cultivan principalmente con maíz y alfalfa, también pueden cultivarse avena, cebada y en menor proporción trigo y hortalizas como chile, calabacita y betabel, entre otros (Jiménez *et al.*, 2004).

4.2 Muestreo del suelo para estudio comparativo en dos periodos (1984 y 2009)

El muestreo del suelo se hizo en el mes de marzo del 2009 en forma de zig zag a lo largo de una línea dentro de la parcela, se tomaron 10 submuestras de 0 a 10 cm y de 10 a 50 cm de profundidad, subhorizonte A_{10p} y A_{11p}, respectivamente (Cornejo, 1984), para formar dos muestras compuestas, antes de la aplicación de cal agrícola. Las muestras compuestas fueron de 2 kg cada una y se guardaron en bolsas de polietileno para luego secarse al aire a temperatura ambiente y pasarse por un tamiz de malla de 2 mm de diámetro de acuerdo con la NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT, 2008).

Los datos del año 1984 se tomaron de los resultados reportados por Cornejo (1984) para la misma parcela, las variables físicoquímicas y su método fueron: textura por el método de Bouyoucos, pH en relación 1:2.5 con agua destilada, materia orgánica por el método de Walkley y Black modificado por Walkley, capacidad de intercambio catiónico por el método de centrifugación empleando una solución de CaCl₂, bases intercambiables

por el método de centrifugación extrayendo con acetato de amonio, conductividad eléctrica por el método del puente de conductividad.

Las variables físicas y químicas del suelo evaluadas en el 2009 fueron: textura, pH, materia orgánica (MO), conductividad eléctrica en el extracto de saturación (CE_s) de acuerdo a la NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT, 2008), potencial redox (E_h) de acuerdo a Fernández *et al.*, (2006), capacidad de intercambio catiónico (CIC) por el método reportado por Yúfera y Carrasco (1973) y bases intercambiables (Ca, Mg, Na y K) por el método del fraccionamiento 1 de Tessier (Tessier *et al.*, 1979).

4.2.1 Concentración de metales tóxicos en alfalfa y suelo

De acuerdo a la revisión bibliográfica, se consideró medir la concentración de los siguientes metales: arsénico, boro, cadmio, cromo, mercurio, níquel, plomo, hierro y selenio.

Para obtener las muestras del cultivo de alfalfa se aplicó un esquema de zig zag en la parcela de estudio (Anzalone, 2008) cuando se presentó el 10 % de la floración aproximadamente (criterio aplicado por el productor que decide la etapa de corte o de cosecha de la planta) y se enviaron para su análisis al Laboratorio ABC de la ciudad de México.

De las muestras del suelo obtenidas como se mencionó en el punto 4.2, se determinaron metales por absorción atómica (Spectra AA 880 Marca Varian, Australia) en el Laboratorio de Ciencias Ambientales de la UAEH. Se utilizó el Método EPA 3051 (EPA, 1994a), con tres réplicas por muestra compuesta para metales totales, y para metales intercambiables se utilizó el método del fraccionamiento 1 de Tessier con $MgCl_2$ 1M a pH 7 (Tessier *et al.*, 1979).

De acuerdo con las concentraciones obtenidas se determinó estudiar al Cd y Ni.

4.3 Muestreo y análisis del agua de riego

Las muestras de agua de riego se colectaron en el centro de la canaleta (o zanja), se midió *in situ* el pH, la conductividad eléctrica (CE) y el potencial redox (E_h) de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996 (SEMARNAT, 2008). La muestra se colectó durante el tiempo de riego (inicio, medio y final, aproximadamente cuatro horas) en dos eventos de

riego que se aplicaron a la alfalfa en el mes y se hizo una muestra compuesta del agua de los dos riegos. La muestra se guardó en un frasco de polietileno de 1 L (enjuagado previamente con una solución de HNO₃ al 10%), y luego se acidificó con HNO₃ concentrado hasta un pH < 2 y se conservó en refrigeración hasta su análisis.

Para digerir el agua se utilizó el Método EPA 3015 (EPA, 1994) y un horno de microondas (MarsX, E.U.A.), luego se determinaron los metales cadmio y níquel total por espectrofotometría de absorción atómica (Spectra AA 880 Marca Varian, Australia), con tres réplicas por muestra.

El muestreo y análisis del agua de riego se realizó en junio, septiembre y diciembre-enero.

4.4 Determinación de la dosis de cal y unidades experimentales

La dosis de cal agrícola se determinó por el método de la Curva de Titulación (Aguilar *et al.*, 1987) con Ca(OH)₂ para elevar el pH del suelo aproximadamente una unidad, debido a que en 1984 se reportó para el horizonte A_{10p} un pH del suelo de 8.2 y el que se obtuvo para el mismo sitio en 2009 fue de 7.19, además se consideró su aplicación por la pérdida de bases observada. La dosis de 2.0 me de calcio correspondió a 1.08 t ha⁻¹ de CaCO₃, y se aplicó como dosis máxima 1 t ha⁻¹ de “Dolomita Casemag” (anexo 1).

La cal aplicada tiene un contenido de magnesio (MgCO₃) del 44%, de calcio (CaCO₃) del 54% y silicio (SiO₂) del 7.02% (Casemag, 2009). Se calculó el contenido de carbonatos (Tabla 9) y moles (Tabla 10) aplicados de Ca y Mg. Las dosis de cal agrícola empleadas fueron: 0.3, 0.6 y 1.0 t ha⁻¹, se aplicaron *al voleo* directamente al suelo en la unidad experimental correspondiente (Figura 6). Las dosis de cal o tratamientos (T1= 0.0, T2= 0.3, T3= 0.6 y T4=1.0 t ha⁻¹) se aplicaron en el mes de mayo del 2009 en el área experimental.

Tabla 9. Contenido de carbonatos de acuerdo a las dosis de cal agrícola (Dolomita Casemag)

| Dosis de cal t ha ⁻¹ | Contenido de CO ₃ en MgCO ₃ kg | Contenido de CO ₃ en CaCO ₃ kg |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 0.3 | 213.5 | 179.8 |
| 0.6 | 427.0 | 359.7 |
| 1.0 | 711.7 | 599.5 |

Tabla 10. Contenido de moles de Ca y Mg aplicados en cada una de las dosis

| Dosis de cal t ha ⁻¹ | Mg moles | Ca moles |
|------------------------------------|-------------|-------------|
| 0.3 | 1563 | 1620 |
| 0.6 | 3126 | 3240 |
| 1.0 | 5210 | 5400 |

Las unidades experimentales se ubicaron a lo ancho del terreno en dirección N-S por efectos de pendiente, el tamaño de la unidad experimental fue de 4x10 m con espaciamiento de 60 cm entre cada tratamiento para eliminar el efecto de orilla y la competencia entre tratamientos (Reyes, 1990). Los vértices de cada unidad experimental fueron marcados con dos tamaños de estacas, de 20 cm y de 60 cm, las primeras permanecieron durante todo el tiempo de muestreo y las segundas se retiraban antes de la cosecha.

Se hicieron tres evaluaciones posteriores, al mes de aplicado el tratamiento (junio), a los cuatro meses (septiembre) y al séptimo y octavo mes (diciembre-enero).

| | | | | | | | |
|----|----|---|----|---|----|---|----|
| B1 | T2 | E | T4 | E | T3 | E | T1 |
| B2 | T1 | | T3 | | T2 | | T4 |
| B3 | T3 | | T4 | | T2 | | T1 |
| B4 | T4 | | T2 | | T1 | | T3 |
| B5 | T1 | | T2 | | T3 | | T4 |
| B6 | T3 | | T1 | | T4 | | T2 |

Figura 6. Distribución de los tratamientos (T), bloques (B) y espacio de 60 cm de entrecalles (E) en el sitio de estudio

4.5 Muestreo y análisis de suelo

Después de aplicada las dosis de cal al suelo, las muestras de suelo se tomaron en zig zag a lo largo de una línea en los subhorizontes del suelo A_{10p} (0-10 cm) y A_{11p} (10-50 cm) para obtener una muestra compuesta de dos kg de cada unidad experimental. Se secaron a temperatura ambiente, se pasaron por un tamiz malla 2 mm de diámetro y se guardaron en bolsas de polietileno.

Las variables físicas y químicas del suelo se evaluaron como se mencionó en el punto 4.2 para el muestreo del 2009 y para metales intercambiables en suelo como se mencionó en el punto 4.2.1.

Los muestreos de suelo se realizaron en junio (1° mes después del tratamiento), septiembre (4° mes después del tratamiento) y diciembre-enero (7-8 mes después del tratamiento).

4.6 Muestreo y análisis de alfalfa

Para las muestras de tejido aéreo de la planta se aplicó un esquema en zig zag a lo largo y ancho de cada unidad experimental, se colectaron tres plantas por tratamiento en cada bloque, evitando la colecta en bordos y orillas de cada unidad experimental (Anzalone, 2008).

Las muestras de tejido radicular en las dos profundidades, se tomaron después de la cosecha del cultivo cuando se llevó a cabo el muestreo del suelo.

Las muestras de tejido se lavaron con agua desionizada, se secaron a temperatura ambiente, y luego a 65 °C en estufa por 24 horas, se trituraron de manera separada hasta obtener un polvo fino y después se pesaron entre 0.1 a 0.2 g para el análisis de metales.

El análisis de Cd y Ni se hizo en el Laboratorio de Ciencias Ambientales de la UAEH, se utilizó el método EPA 3052 (EPA, 1995), se realizaron 3 réplicas por cada muestra y se procedió a leer por absorción atómica (Spectra AA 880 Marca Varian, Australia).

4.6.1 *Índice de bioacumulación*

A partir de las concentraciones totales (mg kg^{-1}) de cadmio y níquel obtenidas del análisis por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) se obtuvo el *Índice de bioacumulación*, el cual se expresa por la relación entre la cantidad de un contaminante en el organismo y la concentración de ese contaminante en el suelo (ecuación 1). El criterio para determinar el carácter acumulativo de un elemento, será cuando los metales presenten un índice de bioacumulación superior a 1 (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

$$\text{Índice de bioacumulación} = \frac{[\text{metal total en planta}]}{[\text{metal total en suelo}]} \quad \text{ecuación 1}$$

4.6.2 *Factor de translocación*

El *Factor de translocación* se determinó por la transferencia del metal de la raíz a la parte aérea de la planta, haciendo la relación entre la cantidad (mg kg^{-1}) del metal contenido en las partes aéreas y en la raíz de la alfalfa. Se aplicó la siguiente ecuación:

$$\text{Factor de translocación} = \frac{[\text{metal en tejido aéreo}]}{[\text{metal en raíz}]} \quad \text{ecuación 2}$$

El índice de bioacumulación y el factor de translocación se calcularon a partir de los datos del muestreo del mes de junio.

4.6.3 *Estimación del estado nutrimental o contenido de clorofila total*

Se realizó antes de la cosecha de la planta en cada unidad experimental como se indicó en el punto 4.6. Se midió con el SPAD-502 (Konica Minolta, China) y se reporta en unidades SPAD.

Los muestreos se hicieron al mes (junio), cuarto mes (septiembre) y al octavo mes (enero), después de aplicado el tratamiento.

4.7 Diseño experimental

Para hacer la comparación de las características físico químicas del suelo de 1984 con 2009, los datos obtenidos se analizaron bajo el diseño de tratamientos completamente al azar con arreglo factorial 2^2 , donde los factores principales fueron años (1984 y 2009) y profundidad (0-10 cm y 10-50 cm). Se realizó un análisis de varianza, seguido de un análisis de comparación de medias (Tukey $P \leq 0.05$). Todos los análisis estadísticos se llevaron a cabo con el paquete estadístico SAS.

El diseño del experimento para la aplicación de diferentes dosis de cal agrícola fue una distribución de bloques al azar con cuatro tratamientos y seis repeticiones (Reyes, 1990). Para la evaluación estadística de los tratamientos se realizó un análisis de varianza y una comparación de medias por la prueba de Tukey ($P \leq 0.05$). Se obtuvo el coeficiente de correlación de Pearson (r) para identificar la relación entre las variables analizadas. Los análisis se hicieron con el paquete estadístico SAS (V. 8.0).

5. Resultados y discusión

5.1 Comparación de las características físico-químicas del suelo en dos periodos de muestreo (1984 y 2009) en el DR 003 Tula.

Los datos correspondientes al año 1984 se tomaron de los resultados reportados por Cornejo (1984) para la misma parcela, y se compararon con los obtenidos en el 2009. De esta forma, los resultados muestran que, a 25 años de realizado el primer estudio, la textura del suelo ha variado. Se observa una pérdida significativa de la fracción arena (en 1984 fue de 50.85 % y de 33.8% en el 2009) en el A_{11p}, y un incremento significativo del limo para los dos subhorizontes, así la clase textural en 1984 era franco arcillo arenosa y en 2009 fue franco arcillosa (Tabla 11).

Al observar la modificación significativa de la característica textural del suelo a lo largo de 25 años puede relacionarse con el trabajo de subsoleo, con el riego por inundación, y la pendiente ligera (15%) del terreno que provocan pérdida gradual a través de los años del material constituyente del suelo, lo que puede influir en la estructura del suelo y disminuir la productividad de los agroecosistemas (Osuna *et al.*, 2006). El porcentaje de arcilla no mostró diferencias significativas, pero se observa una tendencia a incrementarse conforme al tiempo, lo cual puede deberse al depósito de material sólido arrastrado por el agua de riego. Este incremento podría permitir una mayor adsorción de nutrientes y metales tóxicos, porque cuanto mayor es la superficie activa de un filosilicato mayores son sus posibilidades de adsorber metales (Galán y Romero, 2008). Porta *et al.*, (2003), afirman que al ser el suelo un sistema abierto, los cambios en la fase sólida mineral no llegan a un estado estable pero estos cambios se dan de una forma tan lenta que se considera a la textura como constante; se puede decir que la textura del suelo se ha transformado por las prácticas agrícolas llevadas a cabo durante estos 25 años.

El pH presentó diferencias significativas entre las dos profundidades y entre los dos periodos evaluados. El pH en el subhorizonte A_{10p} en 1984 fue medianamente alcalino, disminuyó a neutro en 2009; para el subhorizonte A_{11p} en 1984, el pH fue fuertemente alcalino y cambió a medianamente alcalino en 2009. La disminución del pH del suelo en una unidad coincide con lo reportado por Prieto-García *et al.*, (2007) para la Serie Tepatepec. Lo anterior puede estar relacionado con la depositación de contaminantes de las emisiones atmosféricas, producidas por la zona industrial cercana al sitio de estudio donde

se encuentra la Refinería Miguel Hidalgo y la Comisión Federal de Electricidad, entre otras industrias, y a la aplicación de agroquímicos. Como consecuencia de la disminución del pH, la disponibilidad de nutrimentos y la movilidad de los metales pueden verse afectada (Tsadilas, 2001), y se incrementa la disponibilidad del metal tóxico debido a que el ion H^+ tiene una afinidad alta por las cargas negativas de los coloides, compitiendo con los iones metálicos por estos sitios y por lo tanto se pueden liberar metales (Greger, 2004), que serán absorbidos por las plantas.

Tabla 11. Cuantificación y comparación de medias (Tukey) de diversos parámetros en dos subhorizontes de un suelo en dos periodos de muestreo en el DR003 Tula

| Variables | Fechas de Muestreo | | | |
|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|
| | 1984 | | 2009 | |
| | Suelo (profundidad cm) | | Suelo (profundidad cm) | |
| Textura | 0 - 10 | 10 - 50 | 0 - 10 | 10 - 50 |
| % arena | 45.3 ^a | 50.8 ^a | 37.5 ^a | 33.8 ^b |
| % limo | 25.6 ^b | 21.0 ^b | 30.6 ^a | 35.3 ^a |
| % arcilla | 29.1 ^a | 28.2 ^a | 31.7 ^a | 30.8 ^a |
| Clase textural | Franco arcillo arenosa | | Franco arcillosa | |
| pH | pH 1:2.5 | | pH 1:2 | |
| | 8.2 ^a Medianamente Alcalino | 8.5 ^a Fuertemente alcalino | 7.1 ^b Neutro | 7.6 ^b Medianamente alcalino |
| Potencial redox E_h (mV) | Sin datos | Sin datos | - 459 reductor | - 490 reductor |
| Conductividad eléctrica $dS\ m^{-1}$ a 25 °C | 0.35 ^a | 0.14 ^a | 0.24 ^b | 0.13 ^a |
| | Efectos despreciables de salinidad | | Efectos despreciables de salinidad | |
| Capacidad de intercambio catiónico $cmol\ (+)kg^{-1}$ | 34.4 ^b | 33.4 ^b | 38.7 ^a | 37.5 ^a |
| Materia orgánica % | 3.45 ^b | 2.01 ^a | 4.89 ^a | 3.06 ^a |
| | | alta medio | alta alto | alta medio |
| Bases intercambiables $mg\ kg^{-1}$ | | | | |
| Ca | 7134 ^a | 4809 ^a | 1554 ^b | 1438 ^b |
| Mg | 389 ^b | 1118 ^a | 604 ^a | 483 ^b |
| Na | 621 ^a | 575 ^a | 486 ^b | 304 ^b |
| K | 1251 ^a | 1055 ^a | 423 ^b | 166 ^b |

Medias con letras diferentes dentro del mismo renglón indican diferencias significativas de acuerdo a la prueba de Tukey ($P \leq 0.05$)

El potencial redox (E_h) del suelo sólo se reporta para el año 2009 y se observa que es fuertemente reductor, los valores encontrados para el subhorizonte A_{10p} indican que prevalecen condiciones anóxicas y anaerobias. El E_h reductor, hace que las especies oxidadas se hagan inestables y se propicien condiciones para la presencia de microorganismos anaerobios y se presente la movilidad de los metales tóxicos. Las condiciones de aireación del suelo son conocidas como un factor significativo en la precipitación de metales. Si hay condiciones anaerobias, el Cd y Ni se precipitan con FeS y al reoxidar los residuos sulfurosos se disminuye el pH, entonces el Cd y Ni se pueden movilizar (Kabata-Pendias y Pendias, 2001), la alternancia de los periodos de riego por inundación del suelo en el cultivo de alfalfa provocan que haya cambios en la biodisponibilidad de los elementos nutritivos y de los metales tóxicos, se conoce que los procesos de óxido-reducción afectan el pH del sistema, así como la disponibilidad, persistencia y toxicidad de ciertas especies minerales (Porta *et al.*, 2003).

En cuanto a la conductividad eléctrica (CE_s), ésta presentó diferencias significativas solo en el subhorizonte A_{10p} en el 2009, observándose que existe una tendencia hacia la disminución, ambas profundidades expresan efectos despreciables de salinidad para los dos periodos. La tendencia hacia la disminución, coincide con lo reportado por Prieto-García *et al.*, (2007) para la misma zona.

Los valores de capacidad de intercambio catiónico (CIC) en 25 años son significativamente diferentes para los dos subhorizontes en los dos periodos, y se ha incrementado; los valores obtenidos pueden deberse al contenido y tipo de minerales de arcilla pero también a los componentes orgánicos acumulados en el suelo provenientes de las aguas residuales; es un dato que resulta relevante primero como reserva nutrimental abundante para los cultivos de la zona, y segundo porque se incrementa la capacidad de adsorber metales en los minerales y coloides del suelo (Bradl, 2005), por lo que resulta necesario identificar los metales que actúan en el complejo de intercambio.

El porcentaje de materia orgánica (MO) es significativamente diferente solo para el subhorizonte A_{10p} , observándose una tendencia a incrementarse conforme al tiempo. Al incrementarse la MO aumenta la persistencia de la toxicidad de los metales pesados debido a la reacción con complejos organometálicos, que facilitan su solubilidad, disponibilidad y dispersión (Galán y Romero, 2008). No solo la alfalfa es afectada sino

también los cultivos posteriores, como es el caso del maíz, avena y trigo. La MO también reacciona con los metales que los une a los ácidos húmicos y fúlvicos, la adsorción puede hacer que queden estabilizados y alargar su tiempo de residencia en el suelo (Greger, 2004).

En cuanto a las bases intercambiables, éstas presentan una disminución en la concentración conforme al transcurso del tiempo, es decir se presenta una pérdida de éstas de la siguiente forma $Ca > K > Mg > Na$. Las diferencias en la concentración de las cuatro bases intercambiables fueron significativas en los dos periodos estudiados, observándose una pérdida de las mismas a través del tiempo, especialmente del Ca, lo que se relaciona con el descenso en el pH, lixiviación y absorción de los cultivos.

5.2 Diagnóstico de metales en suelo y alfalfa del DR003 Tula

Con respecto a la cuantificación de los metales pesados en planta y suelo, se obtuvieron los siguientes resultados, para las plantas de alfalfa se dividió en raíz y tallo-hojas. Los resultados muestran que en el sistema tallo-hoja sólo se detectó Cd, Cr, Fe y Ni, y para raíz, Cd y Ni. En el suelo se hicieron evaluaciones de metales totales e intercambiables obteniéndose que para ambos subhorizontes los metales detectados y que se encontraron absorbidos por las plantas fueron Cd, Cr, Fe y Ni (Tabla 12).

Tabla 12. Cuantificación de metales en suelo y alfalfa en el DR003 Tula en el 2009, antes del tratamiento

| Metales (mg kg ⁻¹) | Suelos (0 – 10 cm) | | Suelos (10 - 50 cm) | | Raíz | | Hoja/Tallo |
|-----------------------------------|-----------------------|----------------|------------------------|----------------|-----------|------------|------------|
| | Total | Intercambiable | Total | Intercambiable | 0 – 10 cm | 10 – 50 cm | |
| Arsénico | | | | | | | <LD |
| Boro | 5.76 | | | | | | |
| Cadmio | 2.07 | 0.26 | 1.12 | 0.13 | 2.25 | <LD | 0.5 |
| Cromo | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | <LD | 1.02 |
| Fierro | 7.54 | | | | | | 86.90 |
| Mercurio | | | | | | | <LD |
| Níquel | 21.08 | 0.48 | 8.0 | 0.57 | 0.27 | 0.83 | 3.01 |
| Plomo | 53.89 | | | | | | |
| Selenio | <LD | | | | | | <LD |

<LD: menor al límite de detección.

De los metales cuantificados, el Cd fue el único metal que se encontró por arriba de la concentración normal para cultivos de acuerdo con la NOM-021-SEMARNAT-2000, y aunque la concentración encontrada no está determinada como peligrosa, su presencia representa un riesgo para la población por su carácter bioacumulable dado que el cultivo de

la alfalfa se usa como forraje para alimento de ganado ovino y lechero, que se vende tanto en el estado de Hidalgo como en estados circunvecinos.

Como se observó, si continúa la disminución del pH en los suelos del DR003 Tula generaría que los metales estén biodisponibles, de acuerdo con Sposito (2008) al hidrolizarse el Cd las especies serían CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ que son sustancias extremadamente peligrosas (NJDHSS, 2009). Con la aplicación de cal agrícola (CaCO_3 y MgCO_3) la especie solvatada para el Cd sería CdHCO_3^+ . En el caso del Ni, las especies resultantes de la hidrólisis serían $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$, NiOH^+ y al solvatarse podría ser: NiHCO_3^+ .

5.3 Agua de riego y su concentración de Cd y Ni

En los análisis realizados al agua de riego en los tres periodos de muestreo se observa que el pH se encuentra entre el rango de 5 a 10 unidades de acuerdo con la NOM-001-SEMARNAT-1996 y se observa una tendencia a incrementarse hacia finales del año, la CE no cuenta con una interpretación dentro de la norma mencionada para hacer la comparación con el uso de agua negra usada en riego agrícola, sin embargo según los criterios de interpretación de la calidad del agua de riego, el agua muestreada puede tener restricciones de uso para los cultivos por el riesgo de salinización debido a que se puede presentar una disminución en el rendimiento (con valores de CE entre $0.7 - 3.0 \text{ dS m}^{-1}$ a 25°C se tiene una restricción de uso de ligera a moderada) (Porta *et al.*, 2003) (Tabla 13).

Las concentraciones de Cd y Ni (0.003 y 0.42 mg L^{-1} , respectivamente) en las muestras del agua de riego son menores al límite de detección, es decir no rebasan los límites máximos permisibles del promedio mensual en la NOM-001-SEMARNAT-1996 que son de 0.05 mg L^{-1} y de 2.0 mg L^{-1} para Cd y Ni respectivamente. Sin embargo se tiene que considerar los años de riego por el uso de aguas residuales sin tratamiento, ya que el agua de riego modifica el contenido de metales en suelo (Cajuste *et al.*, 2001), cambia la actividad microbiana en cantidad y calidad (Jiménez, *et al.*, 2004), además de tener efecto acumulativo en las plantas.

El Cd soluble es la forma disponible para las plantas y se considera que entre el 55 y 90% está presente como ion metálico Cd^{2+} , y su especiación en la solución depende de la concentración de ligandos, de complejos metálicos y de especies inorgánicas (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

Tabla 13. Características del agua de riego del DR003 Tula en tres periodos de muestreo

| Parámetros | junio | septiembre | diciembre-enero |
|---------------------------------|--------|------------|-----------------|
| pH | 8.04 | 8.5 | 9.64 |
| CE (μS a 25 °C) | 1617 | 2000 | 1900 |
| E_h (mV) | -255 | -136 | -177 |
| Cd total (mg L^{-1}) | 0.0027 | 0.0027 | Sin datos |
| Ni total (mg L^{-1}) | 0.4181 | 0.4181 | Sin datos |

Kabata-Pendias y Mukherjee (2007), afirman que la concentración de metales en sistemas acuáticos es afectada por la dilución de la descarga y el tiempo de residencia, y éste es bajo cuando el río canal descargan un volumen alto; lo anterior, puede estar sucediendo durante el riego de la alfalfa en el DR 003 Tula, en donde el volumen de salida de agua del Canal Tlamaco-Juandhó hacia los drenes de distribución de manera regular descargan un volumen a su máxima capacidad, pudiendo disminuir en época de estiaje, entonces la concentración de Cd y Ni es afectada por el volumen de la descarga que permanece casi constante, de esta forma, concentraciones muy bajas de metales en el agua residual llegan al suelo, en donde pueden estar biodisponibles y bioacumularse en los cultivos (Mahallapa *et al.*, 2010).

5.4 Efecto del encalado en la concentración de Cd y Ni, y en las características fisicoquímicas de un suelo del DR 003 Tula

Para esta investigación se utilizó el encalado como una estrategia de remediación; después de aplicar la cal, se realizaron muestreos del suelo en cada uno de los periodos establecidos (al primero, cuarto y séptimo-octavo mes después del tratamiento) para determinar el efecto del encalado en la biodisponibilidad y bioacumulación de Cd y Ni y como, esta tecnología podría ser una herramienta para la remediación de suelos.

Al hacer la comparación entre los periodos de evaluación, la concentración de Cd y Ni intercambiable muestra diferencias significativas ($P \leq 0.05$); la concentración de Cd con la aplicación de cal muestra disminución significativamente mayor en los cuatro meses después del tratamiento, presentando nuevamente un incremento hacia el último periodo evaluado, en el caso del Ni el primer y segundo periodo de evaluación son significativamente menores al tercer periodo, mostrando una tendencia clara a incrementar

su concentración en forma directamente proporcional al tiempo de aplicación de cal (Tabla 14).

El Cd en la solución del suelo también puede formar complejos con varios ácidos orgánicos como aminoácidos y ácidos húmicos y fúlvicos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007; Insuasty *et al.*, 2006) y que al estar interaccionando con la cal, disminuye su forma intercambiable. Es probable que en el sitio de estudio, el Cd también esté formando complejos con la materia orgánica del suelo, dado que ésta ha aumentado con el transcurso del tiempo. Se ha demostrado la importancia de la materia orgánica en la adsorción del Cd, en particular con el pH donde éste controla la complejación del metal con la materia orgánica (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007), por lo que resulta necesario realizar una extracción química secuencial del metal. En cuanto al Ni, la presencia de lodos municipales (aguas residuales, en este caso) en suelos, incrementan su movilidad, el cual se compleja con los compuestos orgánicos disueltos (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007). De esta manera, tanto el Cd como el Ni solubles, pueden formar complejos con la materia orgánica y otras especies inorgánicas (como con los carbonatos) del suelo, y estar en menor concentración disponibles para su absorción por la planta, pero en el momento que las condiciones del suelo cambien, es decir haya disminución del pH y se degrade la materia orgánica, los metales estarán biodisponibles para integrarse a la cadena trófica.

Al comparar las características del suelo con el tiempo de aplicación de las diferentes dosis de cal, no se observa diferencia significativa para el pH, la CE_s y el Na en los tres periodos de evaluación. El E_h , la CIC y la MO difieren significativamente entre el primer periodo de evaluación y los dos restantes; el primer parámetro presenta los valores más altos al primer mes de aplicado el tratamiento y los más bajos hacia el séptimo-octavo mes.

El pH de la solución del suelo es uno de los principales factores que controlan las propiedades superficiales de los componentes de carga variable y la aplicación de cal aumenta el pH, en este caso la dosis de 1 t ha^{-1} no fue suficiente para observar el incremento de pH. Bolan *et al.*, (2003), estimaron que el aumento de pH en una unidad, aumenta la carga negativa de la materia orgánica del suelo y es probable que resulte en la formación de especies de hidróxidos de cationes metálicos que son adsorbidos preferentemente por el catión metálico. Es posible que el Cd se mantenga orgánicamente

complejado debido a los contenidos de materia orgánica que se presentan en el suelo estudiado, formando complejos inorgánicos como CdCO_3 y CdOH (Harter y Naidu, 1995; Navarro-Aviñón *et al.*, 2007; Rodríguez *et al.*, 2008), sin embargo, la fitodisponibilidad de estos complejos no está bien establecida. Esta es una de las razones para la inmovilización de Cd y Ni por aumento en la adsorción de cationes, se esperaría observar que con la aplicación de dosis más altas de cal agrícola se observe una menor concentración en metales intercambiables.

Tabla 14. Características fisicoquímicas del suelo en el DR 003 Tula y comparación de medias (Tukey) después de la aplicación de cal en tres periodos de evaluación

| Muestreo | Dosis de Cal t ha^{-1} | pH 1:2 | CE_s dS m^{-1} a 25 °C | E_h mV | MO % | CIC $\text{cmol (+)} \text{kg}^{-1}$ | Ca mg kg^{-1} | Mg mg kg^{-1} | Na mg kg^{-1} | K mg kg^{-1} | Cd inter mg kg^{-1} | Ni inter mg kg^{-1} |
|-----------|---------------------------------|-------------------|------------------------------------------|------------------|--------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1 mes | 0.0 | 7.43 ^a | 0.16 ^a | 171 ^a | 3.39 ^b | 38.54 ^{bc} | 1932 ^{ab} | 19047 ^b | 373 ^a | 92 ^b | 0.554 ^a | 0.418 ^b |
| | 0.3 | 7.38 ^a | 0.15 ^a | 159 ^a | 3.35 ^b | 36.31 ^c | 3021 ^a | 19615 ^b | 344 ^a | 85 ^b | 0.494 ^a | 0.418 ^b |
| | 0.6 | 7.43 ^a | 0.16 ^a | 172 ^a | 3.36 ^b | 36.46 ^c | 1775 ^b | 21244 ^b | 365 ^a | 109 ^b | 0.583 ^a | 0.418 ^b |
| | 1.0 | 7.33 ^a | 0.16 ^a | 172 ^a | 3.51 ^{ab} | 37.07 ^c | 1699 ^b | 20215 ^b | 276 ^a | 81 ^b | 0.531 ^a | 0.418 ^b |
| 4 meses | 0.0 | 7.51 ^a | 0.19 ^a | 111 ^b | 4.18 ^a | 46.04 ^{abc} | 1367 ^b | 82615 ^a | 152 ^a | 148 ^{ab} | 0.054 ^d | 0.564 ^b |
| | 0.3 | 7.47 ^a | 0.18 ^a | 101 ^b | 3.93 ^{ab} | 47.67 ^{ab} | 1464 ^b | 86260 ^a | 291 ^a | 204 ^a | 0.045 ^d | 0.438 ^b |
| | 0.6 | 7.49 ^a | 0.19 ^a | 106 ^b | 3.88 ^{ab} | 49.18 ^a | 1371 ^b | 83151 ^a | 281 ^a | 173 ^{ab} | 0.075 ^{cd} | 0.488 ^b |
| | 1.0 | 7.43 ^a | 0.19 ^a | 114 ^b | 3.92 ^{ab} | 47.45 ^{ab} | 1403 ^b | 84008 ^a | 251 ^a | 157 ^{ab} | 0.075 ^{cd} | 0.447 ^b |
| 7-8 meses | 0.0 | 7.44 ^a | 0.17 ^a | 90 ^b | 4.08 ^{ab} | 41.68 ^{abc} | 1572 ^b | 85887 ^a | 114 ^a | 126 ^{ab} | 0.218 ^b | 1.231 ^a |
| | 0.3 | 7.42 ^a | 0.20 ^a | 87 ^b | 3.77 ^{ab} | 41.93 ^{abc} | 1615 ^b | 85728 ^a | 238 ^a | 152 ^{ab} | 0.226 ^b | 1.393 ^a |
| | 0.6 | 7.50 ^a | 0.17 ^a | 91 ^b | 3.65 ^{ab} | 40.96 ^{abc} | 1651 ^b | 86269 ^a | 178 ^a | 142 ^{ab} | 0.203 ^{bc} | 1.389 ^a |
| | 1.0 | 7.39 ^a | 0.17 ^a | 93 ^b | 3.93 ^{ab} | 42.99 ^{abc} | 1464 ^b | 77594 ^a | 263 ^a | 151 ^{ab} | 0.226 ^b | 1.266 ^a |

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas de acuerdo a la prueba de Tukey ($P \leq 0.05$).

Se observa que la aplicación de cal tiende a disminuir el valor de E_h , y que esta tendencia es directamente proporcional al TPT (tiempo posterior al tratamiento), es decir disminuye la oxidación en el suelo, por lo tanto hay un aumento de las condiciones reductoras lo que puede permitir la movilización de los metales tóxicos adsorbidos (Dorronsoro, 2011). El comportamiento de la CIC, la MO, el Mg y el K, cambia de manera significativa hacia el cuarto mes para disminuir en el séptimo-octavo mes del TPT; el aumento de la CIC y de la MO permite una mayor retención de metales tóxicos.

La CIC es una de las más importantes propiedades del suelo que regulan el ciclo de los elementos traza. Por lo general, la fase sólida del suelo con una gran superficie muestra un valor de CIC alto, una alta adsorción y capacidad tampón (Kabata-Pendias y Pendias, 2001), es decir, la CIC se incrementó con el tiempo de aplicación de las dosis de cal, como lo muestran los resultados en esta investigación, entonces su capacidad de adsorción y tampón también aumentaron. La cal permite que se aumente la CIC y en la medida que las plantas absorben los cationes de la solución, éstos podrán ser repuestos por los iones Ca^{2+} y por lo tanto disminuir la competencia por sitios activos de adsorción con el Cd^{2+} como lo menciona Díaz *et al.*, (2005).

Se observa un aumento significativo del Mg y K por la aplicación de la cal a los cuatro meses lo que representa una mayor disponibilidad de estos nutrientes hacia el cultivo. El Ca no presenta diferencia significativa en el tiempo de aplicación de la cal, lo que se observa es que los cambios climáticos (temperatura y precipitación) que se presentaron durante los periodos evaluados fueron determinantes en la movilización de los metales estudiados, y que la cal afecta las características del suelo como Eh, la CIC y la MO para una mayor adsorción de metales.

Al hacer la comparación de los parámetros del suelo con la profundidad de éste y las dosis de cal (Tabla 15), se observa que el pH presenta diferencia significativa en ambas profundidades para la dosis de cal de 0.3 t h^{-1} , el E_h observa una tendencia hacia la disminución conforme al periodo de muestreo, la CIC presenta diferencia significativa para el primer mes del TPT en ambas profundidades, en cuanto el Ca disminuye significativamente conforme a la profundidad, el incremento de Mg en el suelo se observa al cuarto mes del TPT para ambas profundidades, el Cd observa una disminución al cuarto mes del TPT para ambas profundidades y el Ni se incrementa al séptimo-octavo mes del TPT en ambas profundidades. La CE, la MO, el Na y K no presentan diferencia significativa.

De acuerdo a lo anterior, el encalado permite disminuir la concentración de Cd intercambiable hasta una profundidad de 50 cm a los cuatro meses del TPT.

Tabla 15. Características fisicoquímicas del suelo en el DR 003 Tula y comparación de medias (Tukey) después de la aplicación de cal en los dos subhorizontes

| Prof cm | Dosis de cal t h ⁻¹ | Muestreo | pH 1:2 | Eh mV | CIC cmol(+)kg ⁻¹ | Ca mg kg ⁻¹ | Mg mg kg ⁻¹ | Cd int mg kg ⁻¹ | Ni int mg kg ⁻¹ |
|---------|--------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0-10 | 0.0 | 1 mes | 7.30 ^{abcd} | 169.83 ^{ab} | 36.23 ^b | 1994 ^{ab} | 19169 ^b | 0.613 ^a | 0.418 ^c |
| | | 4 meses | 7.45 ^{abcd} | 126.17 ^{bcd} | 43.95 ^{ab} | 1415 ^b | 81936 ^a | 0.030 ^e | 0.418 ^c |
| | | 7-8 meses | 7.33 ^{abcd} | 97.50 ^d | 44.08 ^{ab} | 1517 ^b | 86464 ^a | 0.144 ^{cde} | 1.725 ^a |
| | 0.3 | 1 mes | 7.56 ^a | 173.83 ^{ab} | 40.85 ^{ab} | 1870 ^{ab} | 18925 ^b | 0.496 ^{ab} | 0.418 ^c |
| | | 4 meses | 7.56 ^a | 97.50 ^d | 48.13 ^{ab} | 1319 ^b | 83294 ^a | 0.077 ^{de} | 0.710 ^c |
| | | 7-8 meses | 7.54 ^{abc} | 83.50 ^d | 39.28 ^{ab} | 1628 ^{ab} | 85311 ^a | 0.292 ^{bcd} | 0.737 ^c |
| | 0.6 | 1 mes | 7.26 ^{bcd} | 154.67 ^{abc} | 35.36 ^b | 2514 ^{ab} | 19270 ^b | 0.488 ^{ab} | 0.418 ^c |
| | | 4 meses | 7.41 ^{abcd} | 106.72 ^{cd} | 41.16 ^{ab} | 1523 ^b | 86765 ^a | 0.036 ^e | 0.418 ^c |
| | | 7-8 meses | 7.25 ^{cd} | 89.83 ^d | 40.01 ^{ab} | 1563 ^{ab} | 84542 ^a | 0.144 ^{cde} | 1.950 ^a |
| 1.0 | 1 mes | 7.50 ^{abc} | 163.83 ^{ab} | 37.26 ^b | 3527 ^a | 19960 ^b | 0.500 ^{ab} | 0.418 ^c | |
| | 4 meses | 7.53 ^{abc} | 95.83 ^d | 54.17 ^a | 1405 ^b | 85756 ^a | 0.055 ^e | 0.458 ^c | |
| | 7-8 meses | 7.58 ^a | 84.50 ^d | 43.85 ^{ab} | 1667 ^{ab} | 86914 ^a | 0.308 ^{bc} | 0.837 ^c | |
| 10-50 | 0.0 | 1 mes | 7.3 ^{abcd} | 191.33 ^a | 38.11 ^b | 1632 ^{ab} | 21755 ^b | 0.621 ^a | 0.418 ^c |
| | | 4 meses | 7.42 ^{abcd} | 123.33 ^{bcd} | 47.93 ^{ab} | 1428 ^b | 83069 ^a | 0.072 ^e | 0.418 ^c |
| | | 7-8 meses | 7.42 ^{abcd} | 94.83 ^d | 40.45 ^{ab} | 1697 ^{ab} | 83263 ^a | 0.115 ^{cde} | 1.820 ^a |
| | 0.3 | 1 mes | 7.55 ^{ab} | 153.17 ^{abc} | 34.81 ^b | 1918 ^{ab} | 20734 ^b | 0.546 ^a | 0.418 ^c |
| | | 4 meses | 7.56 ^a | 90.33 ^d | 50.42 ^{ab} | 1314 ^b | 83234 ^a | 0.077 ^{de} | 0.559 ^c |
| | | 7-8 meses | 7.59 ^a | 88.17 ^d | 41.46 ^{ab} | 1606 ^{ab} | 89276 ^a | 0.292 ^{bcd} | 0.957 ^{bc} |
| | 0.6 | 1 mes | 7.20 ^d | 158.33 ^{abc} | 38.55 ^{ab} | 1833 ^{ab} | 21473 ^b | 0.529 ^a | 0.418 ^c |
| | | 4 meses | 7.38 ^{abcd} | 131.17 ^{bcd} | 48.01 ^{ab} | 1482 ^b | 85956 ^a | 0.072 ^e | 0.418 ^c |
| | | 7-8 meses | 7.31 ^{abcd} | 89.50 ^d | 43.88 ^{ab} | 1557 ^b | 84252 ^a | 0.144 ^{cde} | 1.641 ^{ab} |
| 1.0 | 1 mes | 7.46 ^{abcd} | 186.67 ^a | 35.60 ^b | 1566 ^{ab} | 18957 ^b | 0.533 ^a | 0.418 ^c | |
| | 4 meses | 7.48 ^{abcd} | 97.83 ^d | 46.88 ^{ab} | 1323 ^b | 82060 ^a | 0.079 ^{de} | 0.476 ^c | |
| | 7-8 meses | 7.46 ^{abcd} | 96.50 ^d | 42.10 ^{ab} | 1371 ^b | 70937 ^a | 0.308 ^{bc} | 0.891 ^c | |

Medias con letras diferentes dentro del mismo renglón indican diferencias significativas de acuerdo a la prueba de Tukey ($P \leq 0.05$)

Con la finalidad de relacionar las características del suelo con el contenido de Cd y Ni intercambiables se hizo la correlación de Pearson, los resultados muestran que el mayor grado de asociación positiva fue del Cd con la CIC ($R=0.3402$) al primer mes del TPT y aunque con el K su correlación fue $R=0.8507$ la probabilidad que no haya correlación es $P < 0.0001$; y el mayor grado de asociación negativa fue con el Ca ($R=-0.2568$) a los cuatro meses del TPT. En el caso del Ni intercambiable, el mayor grado de asociación negativa fue con la MO ($R=-0.3751$) a los 7 – 8 meses del TPT (Tabla 16).

Por lo anterior, se observa que el Cd está correlacionado con el Ca a los cuatro meses después de la aplicación de cal, la relación aumenta para el cuarto mes y luego disminuye hacia el séptimo-octavo mes del TPT. Y el Ni disminuyó la correlación con el Ca con el transcurso del tiempo, por lo que se aprecia una influencia sobre la disponibilidad de Cd y Ni. Se ha demostrado que el Ca puede competir con el Cd en la adsorción, en un suelo tratado con Ca, en este caso con CaCO₃, el cual se disuelve lentamente y la competencia es menor entre el Ca y el Cd en condiciones de campo (Bolan *et al.*, 2003).

Las características del suelo correlacionadas con el Cd fue la CIC y con el Ni fue la MO y los metales estudiados están relacionados significativamente con la aplicación del tratamiento, es decir existe una dependencia entre las variables estudiadas, debida a la reacción del metal con la MO, en donde la adsorción puede ser tan fuerte que queden estabilizados o formar complejos organometálicos que facilitan la solubilidad del metal, y por lo tanto su biodisponibilidad (Galán y Romero, 2008).

Tabla 16. Correlación de Pearson de Cd y Ni intercambiables con las características del suelo del DR003 Tula en los tres periodos de evaluación

| Muestreo mg kg ⁻¹ | pH 1:2 | CE _s dS m ⁻¹ a 25 °C | E _h mV | MO % | CIC cmol(+) k ⁻¹ | Ca mg kg ⁻¹ | Mg mg kg ⁻¹ | Na mg kg ⁻¹ | K mg kg ⁻¹ |
|---------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|----------------------|---------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| <i>1 mes</i> | | | | | | | | | |
| <i>Cd</i> | 0.2639R | -0.1486 | 0.2188 | 0.0139 | 0.3402 | 0.0021 | 0.0304 | -0.2355 | 0.0103 |
| | 0.0699p | 0.3132 | 0.1351 | 0.9248 | 0.0180 | 0.9882 | 0.8370 | 0.1071 | 0.9443 |
| <i>Ni</i> | -0.2017 | -0.0462 | -0.2020 | 0.0113 | 0.2651 | 0.1283 | -0.1642 | 0.1167 | -0.1459 |
| | 0.1691 | 0.7550 | 0.1685 | 0.9391 | 0.0686 | 0.3845 | 0.2648 | 0.4292 | 0.3224 |
| <i>4 meses</i> | | | | | | | | | |
| <i>Cd</i> | 0.0194 | 0.1777 | 0.0039 | 0.2579 | 0.1436 | -0.2568 | 0.4005 | -0.0156 | 0.5783 |
| | 0.8958 | 0.2269 | 0.9786 | 0.0767 | 0.3302 | 0.0781 | 0.0048 | 0.9159 | <0.0001 |
| <i>Ni</i> | 0.0966 | -0.1728 | 0.1138 | 0.1971 | 0.1615 | 0.0280 | -0.0341 | -0.1996 | 0.4195 |
| | 0.5136 | 0.2400 | 0.4410 | 0.1793 | 0.2726 | 0.8497 | 0.8177 | 0.1737 | 0.0030 |
| <i>7- 8 meses</i> | | | | | | | | | |
| <i>Cd</i> | -0.1997 | -0.2299 | -0.2070 | 0.0191 | -0.0164 | 0.1299 | -0.0747 | 0.1960 | 0.8507 |
| | 0.1735 | 0.1160 | 0.1579 | 0.8974 | 0.9117 | 0.3786 | 0.6136 | 0.1818 | <0.0001 |
| <i>Ni</i> | 0.2083 | 0.0062 | 0.1486 | -0.3751 | 0.2190 | -0.0098 | 0.02164 | 0.0223 | 0.3030 |
| | 0.1553 | 0.9664 | 0.3133 | 0.0086 | 0.1348 | 0.9469 | 0.8840 | 0.8803 | 0.0363 |

R²: Coeficiente de correlación de Pearson. Nivel de significancia: 0.05

p: Probabilidad de que el coeficiente de correlación sea 0, que no haya correlación.

5.5 Efecto del encalado en la acumulación de Cd y Ni en plantas de alfalfa (*Medicago sativa L.*) en el DR 003 Tula

Al evaluar la concentración Cd y Ni en raíz y partes aéreas de la planta como respuesta a las diferentes dosis de cal en el primer mes de muestreo del TPT, se observa que en la alfalfa existe mayor acumulación de metales en la raíz que en la parte aérea, además la concentración de metales disminuye con el aumento de la dosis de cal (Figura 7).

La Tabla 17 muestra la comparación de las diferentes dosis de cal con la concentración de los metales en las partes aéreas de las alfalfa y se observa que al mes de aplicado el tratamiento hay diferencia significativa para Cd y Ni en las dosis de 0.6 y de 1.0 t ha⁻¹, es decir que existe una relación entre la disminución de la concentración de metales y el incremento en la dosis de cal. La presencia de los carbonatos de la cal, no permite que el pH del suelo disminuya y en estas condiciones los carbonatos tienden a precipitar los metales pesados, entonces el Cd y Ni pueden quedar adsorbidos por los carbonatos (Galán y Romero, 2008).

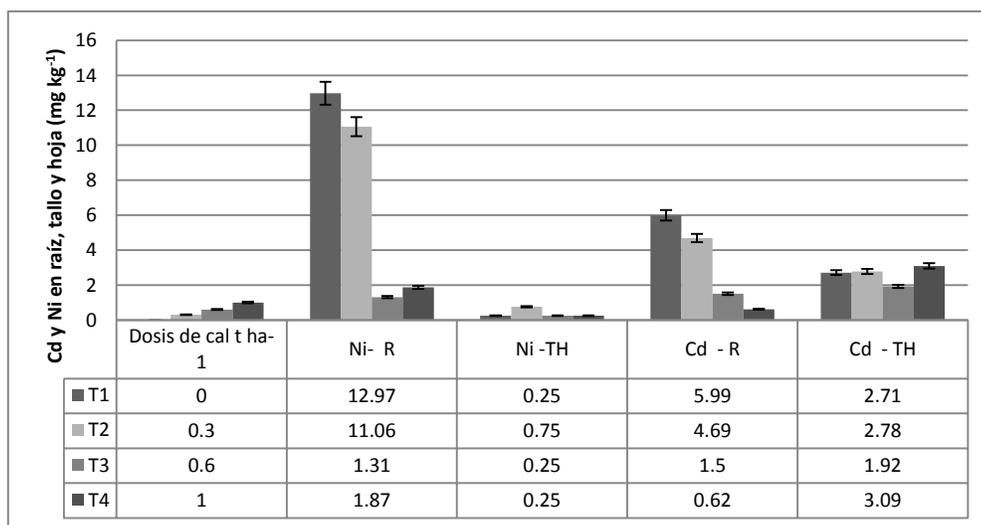


Figura 7. Contenido de Cd y Ni en raíz (R), tallo y hoja (TH) obtenidos en los diferentes tratamientos de cal en t ha⁻¹ al mes después de aplicado el tratamiento

Tabla 17. Comparación de las dosis de cal con la concentración de Cd y Ni en tallo/ hoja al primer mes de aplicado el tratamiento.

| | Dosis de cal t ha ⁻¹ | Cadmio | Níquel |
|-------|------------------------------------|-------------|-------------|
| | | hojas/tallo | hojas/tallo |
| junio | 0.0 vs 0.3 | 2.04NS | 2.09NS |
| | 0.0 vs 0.6 | 3.34* | 12.30* |
| | 0.0 vs 0.1 | 4.04* | 11.85* |
| | 0.3 vs 0.6 | 1.30NS | 10.21* |
| | 0.3 vs 1.0 | 1.99NS | 9.76* |
| | 0.6 vs 1.0 | 0.69NS | 0.45NS |

Significativo (*) al nivel del 0.05. NS = no significativo

La mayor concentración de metales en la raíz de la alfalfa, indica que éstos pudieron estar disponibles en el suelo por la disminución del pH y que la raíz los absorbió, por lo tanto los está acumulando, Kabata-Pendias y Mukherjee (2007) afirman que para el caso del Cd su concentración es mayor en las raíces y que su absorción y transporte son afectados por las especies solubles de Cd²⁺ en los suelos. Por su parte, Greger (2004) menciona que la absorción de metales por raíz y hojas aumenta con el incremento de la concentración del metal en el medio externo, sin embargo la absorción no es directamente proporcional con el aumento de la concentración, debido a que los metales son inmovilizados en el tejido, causando saturación que influye en la velocidad con la cual el metal es absorbido.

Cabe mencionar que este cultivo tiene más de cuatro años de haber sido sembrado, por lo que el sistema radicular puede ser extenso, además la disminución del pH en este tiempo afecta la concentración de Cd en la solución del suelo y permite su acumulación en las raíces (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

El efecto de la cal en la disminución de la absorción del Cd ha sido atribuida tanto a la disminución de la movilidad de Cd en el suelo, como a la competencia entre los iones de Ca⁺² y Cd⁺² en la superficie de la raíz (Bolan *et al.*, 2003). Los metales llegan a la raíz, en donde las cargas negativas de las células de la rizodermis interaccionan con las positivas de los metales solubles del suelo, también los exudados de la raíz pueden facilitar su disponibilidad o favorecer su complejación, entonces entran a la planta y son transportados por vía apoplástica y simplástica o bien pueden quedar retenidos en la pared celular por la

estructura de la lignina y celulosa (Navarro-Aviñó *et al.*, 2007) o como en este caso quedar retenidos en la raíz.

Cuando se compara la concentración de Cd y Ni en raíz de las dos profundidades con las dosis de cal, para Cd todos los valores fueron no significativos, es decir no hubo diferencia entre la concentración de este metal en la raíz con las dosis de cal a diferentes profundidades, lo anterior concuerda con los datos obtenidos en donde las diferencias son significativas hasta la evaluación del cuarto mes del TPT. En cuanto a la concentración de Ni en el tejido radicular de la alfalfa fueron significativas como se indican en la Tabla 18, en donde al ser un elemento esencial es fácilmente absorbido por la raíz de la alfalfa, que sintetiza una molécula que se une al níquel y la mayoría de esos complejos son solubles en agua (Ott y Blincoe, 1984).

Tabla 18. Comparación de las dosis de cal con la concentración de Ni en raíz al mes de aplicado el tratamiento

| Prof. cm | Dosis de cal t ha ⁻¹ | Prof. | Níquel raíz | |
|-------------|------------------------------------|--------|----------------|--------|
| 0 - 10 | vs 0.6 | 0-10 | 13.61* | |
| | | 10-50 | 13.81* | |
| | vs 1.0 | 0-10 | 12.04* | |
| | | 10-50 | 14.10* | |
| | 0.3 | vs 0.6 | 0-10 | 9.97* |
| | | | 10-50 | 10.16* |
| vs 1.0 | | 0-10 | 8.40* | |
| | | 10-50 | 10.45* | |
| 10 - 50 | vs 0.6 | 0-10 | 10.54* | |
| | | 10-50 | 10.74* | |
| | vs 1.0 | 0-10 | 8.97* | |
| | | 10-50 | 11.03* | |
| | 0.3 | vs 0.6 | 0-10 | 10.34* |
| | | | 10-50 | 10.54* |
| | vs 1.0 | 0-10 | 8.77* | |
| | | 10-50 | 10.83* | |

Significativo (*) al nivel del 0.05. NS = no significativo

Al hacer la correlación de Pearson entre la concentración de Cd y Ni en raíz y en hojas/tallo y las características del suelo, se observa que el Cd acumulado en la raíz tuvo un grado de asociación débil (0.3244) con el Ca y en las partes aéreas está correlacionado débilmente con la CE (0.2228). Para el Ni en raíz la asociación fue con el Eh (-0.3168) y en partes aéreas fue con la MO (0.0647) (Tabla 19).

Se observa que la MO está influyendo en la retención de los metales (Galán y Romero, 2008) por lo que deberá continuarse con el estudio de los ácidos húmicos y fúlvicos para conocer la retención de estos suelos del DR003 y su biodisponibilidad.

Tabla 19. Correlación entre las características del suelo y los contenidos de Cd y Ni en raíz y partes aéreas al mes de aplicado el tratamiento.

| | Cd | | Ni | |
|--------------------------------------------|---------------------|-------------|---------|-------------|
| | raíz | hojas/tallo | raíz | hojas/tallo |
| pH 1:2 | ^R 0.2614 | 0.0249 | 0.3471 | 0.0378 |
| | ^P 0.1706 | 0.8978 | 0.0650 | 0.8456 |
| CE _s dS m ⁻¹ a 25 °C | -0.3093 | 0.2228 | -0.3043 | 0.1999 |
| | 0.1024 | 0.9087 | 0.1085 | 0.2983 |
| E _h mV | -0.1465 | 0.0175 | -0.3168 | 0.1727 |
| | 0.4483 | 0.9280 | 0.0939 | 0.3703 |
| MO % | -0.1978 | 0.1074 | -0.4998 | 0.0647 |
| | 0.3077 | 0.5792 | 0.0058 | 0.7386 |
| CIC cmol(+)kg ⁻¹ | 0.0010 | -0.2623 | -0.1023 | -0.1336 |
| | 0.9959 | 0.1693 | 0.5973 | 0.4895 |
| Ca mg kg ⁻¹ | 0.2052 | -0.0463 | 0.3193 | -0.0805 |
| | 0.2855 | 0.8113 | 0.0913 | 0.6779 |
| Mg mg kg ⁻¹ | 0.3244 | -0.1229 | 0.0163 | 0.0390 |
| | 0.0860 | 0.5251 | 0.9330 | 0.8405 |
| Na mg kg ⁻¹ | -0.2835 | -0.1727 | -0.1531 | 0.0807 |
| | 0.1360 | 0.3703 | 0.4277 | 0.6771 |
| K mg kg ⁻¹ | -0.3007 | -0.2161 | -0.2284 | -0.1304 |
| | 0.1129 | 0.2601 | 0.2333 | 0.5001 |

R²: Coeficiente de correlación de Pearson. Nivel de significancia: 0.05

p: Probabilidad de que el coeficiente de correlación sea 0, que no haya correlación.

5.5.1. Índice de bioacumulación y factor de translocación

Los resultados del índice de bioacumulación (IB) en el primer mes de muestreo del TPT, no observan diferencias significativas para disminuir la absorción del Cd con las

diferentes dosis de cal aplicadas, sin embargo hay una tendencia en la disminución del IB con el aumento de la dosis de cal agrícola; en cuanto al Ni el IB, si presenta diferencia significativa en la dosis de 0.6 t ha⁻¹ y disminuye su concentración conforme al aumento de la dosis de cal (Tabla 20).

Tabla 20. Comparación de medias (Tukey) del índice de bioacumulación (IB) de Cd y Ni en alfalfa con diferentes dosis de cal en un suelo del DR003 Tula

| Dosis de cal t ha ⁻¹ | IB | |
|------------------------------------|-------------------|-------------------|
| | Cd | Ni |
| 0.0 | 2179 ^a | 1.64 ^a |
| 0.3 | 1436 ^a | 1.54 ^a |
| 0.6 | 1175 ^a | 0.27 ^b |
| 1.0 | 881 ^a | 0.26 ^b |

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas de acuerdo a la prueba de Tukey a una $P \leq 0.05$

Se conoce que la eficiencia de absorción del Cd (o factor de acumulación) es mayor a bajas concentraciones externas, como las reportadas en este trabajo para el agua negra y en suelo, y se debe probablemente a que la concentración de metales es menor por área de absorción, dada la escasa competencia entre los iones por los sitios de absorción, mientras que lo contrario se produce en altas concentraciones (Greger, 2004). La absorción del metal es inversamente proporcional a su concentración cuando aumenta la zona de absorción radicular. Por lo tanto, raíces más grandes, son más eficaces en la absorción. Sin embargo, debido a la dilución biológica, la concentración del metal en el tejido disminuirá con el aumento de la biomasa de las raíces. Si por el contrario, más de una planta crece en un determinado volumen de suelo y las masas de raíces se vuelven demasiado grandes, las plantas van a competir en la absorción de los metales y la eficiencia de la absorción disminuirá (Greger, 2004), lo anterior coincide con el cultivo de la alfalfa debido a que ésta es una planta que se desarrolla entre 4 a 5 años en el mismo sitio y que por lo mismo su crecimiento radicular es extenso, además que la separación entre plantas es mínima por el tipo de siembra, lo que permite la competencia interespecífica, entonces el estudio de la interacción de los metales con los exudados del sistema radicular de la alfalfa es indispensable para conocer su absorción.

Como se observó el IB del Cd tiende a disminuir con el aumento de la dosis de cal, sin embargo la absorción de metales pesados por las raíces de la alfalfa presenta un nivel o grado de acumulación distinto para el Cd y el Ni, que puede explicarse por su función en la nutrición vegetal. Los resultados indican que es posible que a una mayor dosis de cal de 1.0 t ha⁻¹ aplicada al suelo disminuirá la acumulación de Cd y que para el Ni la dosis de 0.6 t ha⁻¹ fue la que presentó una disminución significativa, entonces se puede decir que el encalado induce la inmovilización de estos metales, los cuales pueden estar en fracciones menos móviles debido al incremento del pH y de la CIC (Bolan *et al.*, 2003), por lo que resulta necesario identificarlos en las diferentes fracciones del suelo (Tessier, 1979) debido a que si se presentan cambios en las condiciones del suelo, los metales pueden estar de nuevo fitodisponibles y por lo tanto llegar a ser bioacumulables.

Dado que las dosis de cal aplicadas en este estudio no disminuyeron significativamente la acumulación del Cd en la alfalfa, se hace una regresión lineal para la dosis de cal y la concentración de cadmio. En donde la ecuación para el cadmio es $y = -5.7589x + 5.9355$ con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9288$.

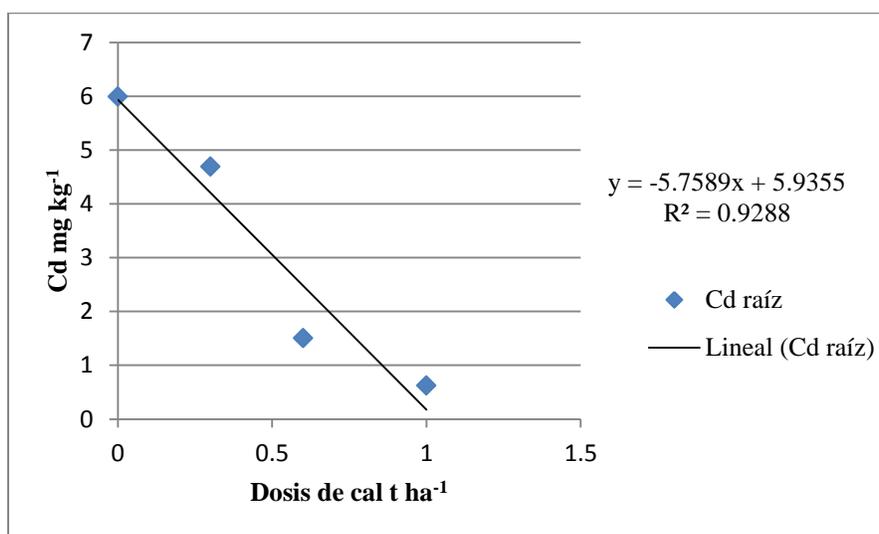


Figura 8. Regresión lineal para la concentración de Cd en raíces de alfalfa y cal agrícola

La regresión lineal para el Cd indica que si extrapolamos hacia abajo la tendencia observada en los datos hasta llegar a una concentración de al menos 0.35 mg kg⁻¹

(concentración normal en suelo de acuerdo con la NOM-021-SEMARNAT-2000) podría obtenerse la dosis de cal para la disminución significativa del Cd.

Así,

$$\text{Cd (mg kg}^{-1}\text{)} = -5.7589 (\text{cal t ha}^{-1}) + 5.9355$$

Sin embargo, la aplicación de cal es una técnica que permite la disminución de metales pesados pero no será suficiente si el agua de riego sin tratamiento continúa siendo el transporte de los mismos.

En lo que se refiere a la translocación de los metales de la raíz a la parte aérea de la planta conocida como *factor de translocación* (FT) y las dosis de cal aplicadas, los resultados del primer mes del TPT indican que para Cd existen diferencias significativas ($P \leq 0.05$) para la dosis de cal de 1.0 t ha^{-1} , en tanto que para el Ni la dosis de cal que muestra significancia estadística fue la de 0.6 t ha^{-1} . Lo que muestran los datos es que con la dosis de 0.6 t ha^{-1} de cal disminuye la translocación del Ni y para el Cd se necesita una dosis de 1.0 t ha^{-1} (Tabla 21).

Tabla 21. Comparación de medias (Tukey) para el factor de translocación (FT) de Cd y Ni en plantas de alfalfa del DR003 Tula

| Comparaciones | FT | |
|---------------|---------|--------|
| | Cd | Ni |
| 0.0 vs 0.3 | 69.1NS | 0.01NS |
| 0.0 vs 0.6 | 673.5NS | 0.69* |
| 0.0 vs 1.0 | 896.3* | 0.40NS |
| 0.3 vs 0.6 | 742.5NS | 0.67* |
| 0.3 vs 1.0 | 965.3* | 0.38NS |
| 0.6 vs 1.0 | 222.8NS | 0.28NS |

Significativo (*) al nivel del 0.05. NS = no significativo

En la translocación de metales se puede observar que la alfalfa tiende a tolerar concentraciones de Cd (5.99 mg kg^{-1}) por arriba del valor considerado como peligroso por la NOM-021-SEMARNAT-2000 pero restringe su translocación hacia las hojas y los tallos, lo que le permite mantener concentraciones menores (2.71 mg kg^{-1}) en su biomasa aérea, lo

anterior es más evidente para el Ni, aunque el valor obtenido en raíz (12.97 mg kg⁻¹) está dentro de los valores normales de acuerdo a la norma actualmente vigente; esta respuesta de la alfalfa se debe a que pertenece a la familia de las leguminosas en donde varias especies son reconocidas por su gran tolerancia e hiperacumulación de Ni (Kabata-Pendias y Mukherjee, 2007).

5.6 Contenido de clorofila y su relación con el Cd y Ni en un suelo encalado

La evaluación del contenido de clorofila total se determinó por medio de las unidades SPAD y su cuantificación permitió evaluar el estado nutricional de la planta relacionado con la concentración de Cd y Ni intercambiables y las diferentes dosis de cal aplicadas al suelo, en este estudio no hubo diferencia significativa en las unidades de SPAD en los tres periodos de muestreo (Tabla 22).

Tabla 22. Contenido de clorofila en plantas de alfalfa y su relación con el Cd y Ni intercambiables en un suelo del DR003 Tula

| Muestreo | Dosis de Cal t ha ⁻¹ | CIC cmol (+)kg ⁻¹ | Ca | Mg | Na | K | Cd inter | Ni inter | Clorofila Unidades SPAD |
|------------|------------------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------------------|
| junio | 0.0 | 38.54 ^{bc} | 1932 ^{ab} | 19047 ^b | 373 ^a | 92 ^b | 0.55 ^a | 0.41 ^b | 39.11 ^a |
| | 0.3 | 36.31 ^c | 3021 ^a | 19615 ^b | 344 ^a | 85 ^b | 0.49 ^a | 0.41 ^b | 38.11 ^a |
| | 0.6 | 36.46 ^c | 1775 ^b | 21244 ^b | 365 ^a | 109 ^b | 0.58 ^a | 0.41 ^b | 37.33 ^a |
| | 1.0 | 37.07 ^c | 1699 ^b | 20215 ^b | 276 ^a | 81 ^b | 0.53 ^a | 0.41 ^b | 38.22 ^a |
| septiembre | 0.0 | 46.04 ^{abc} | 1367 ^b | 82615 ^a | 152 ^a | 148 ^{ab} | 0.05 ^d | 0.56 ^b | 35.84 ^a |
| | 0.3 | 47.67 ^{ab} | 1464 ^b | 86260 ^a | 291 ^a | 204 ^a | 0.04 ^d | 0.43 ^b | 37.19 ^a |
| | 0.6 | 49.18 ^a | 1371 ^b | 83151 ^a | 281 ^a | 173 ^{ab} | 0.07 ^{cd} | 0.48 ^b | 36.97 ^a |
| | 1.0 | 47.45 ^{ab} | 1403 ^b | 84008 ^a | 251 ^a | 157 ^{ab} | 0.07 ^{cd} | 0.44 ^b | 35.24 ^a |
| dic -ene | 0.0 | 41.68 ^{abc} | 1572 ^b | 85887 ^a | 114 ^a | 126 ^{ab} | 0.21 ^b | 1.23 ^a | 37.66 ^a |
| | 0.3 | 41.93 ^{abc} | 1615 ^b | 85728 ^a | 238 ^a | 152 ^{ab} | 0.22 ^b | 1.39 ^a | 36.28 ^a |
| | 0.6 | 40.96 ^{abc} | 1651 ^b | 86269 ^a | 178 ^a | 142 ^{ab} | 0.20 ^{bc} | 1.38 ^a | 37.18 ^a |
| | 1.0 | 42.99 ^{abc} | 1464 ^b | 77594 ^a | 263 ^a | 151 ^{ab} | 0.22 ^b | 1.26 ^a | 36.04 ^a |

Medias con letras diferentes dentro de la misma columna indican diferencias significativas de acuerdo a la prueba de Tukey ($P \leq 0.05$)

En cuanto a la concentración de clorofila, los resultados no presentan diferencias significativas en los tres periodos de muestreo, por lo que las plantas de alfalfa bajo estas condiciones, no presentan alteraciones en los procesos metabólicos que tengan que ver con

la concentración de estos metales, por lo que los metales intercambiables no aumentaron el contenido de especies reactivas de oxígeno, que induce a estrés oxidativo (Pal *et al.*, 2006).

En cuanto a la correlación entre el contenido de clorofila y las características del suelo en los tres periodos de muestreo se observó que tuvo la mayor asociación positiva con el Cd intercambiable fue en el tercer periodo y para el Ni intercambiable la probabilidad de correlación fue menor <0.0001 para los tres periodos. (Tabla 23).

Tabla 23. Correlación entre el contenido de clorofila y las características del suelo del DR003 en los tres periodos de muestreo

| Unidades SPAD Clorofila | pH 1:2 | CE dS m ⁻¹ a 25 °C | Eh mV | MO % | CIC Cmol (+)k ⁻¹ | Ca | Mg | Na | K | Cd | Ni |
|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| 38.19 (1er periodo) | -0.0374 <i>0.8003</i> | 0.0607 <i>0.6817</i> | -0.1006 <i>0.4959</i> | -0.2037 <i>0.1648</i> | 0.2161 <i>0.1401</i> | 0.1620 <i>0.2711</i> | 0.0622 <i>0.6743</i> | 0.1665 <i>0.2579</i> | -0.2415 <i>0.0982</i> | 0.1379 <i>0.3496</i> | 0.7269 <i><0.0001</i> |
| 36.13 (2o. periodo) | -0.0054 <i>0.9709</i> | -0.1487 <i>0.3130</i> | -0.0100 <i>0.9461</i> | 0.1427 <i>0.3332</i> | 0.2043 <i>0.1636</i> | 0.0119 <i>0.9359</i> | 0.0521 <i>0.7248</i> | -0.2599 <i>0.0743</i> | 0.5656 <i><0.0001</i> | 0.3702 <i>0.0096</i> | 0.9120 <i><0.0001</i> |
| 36.79 (3er. periodo) | 0.1246 <i>0.3985</i> | -0.0448 <i>0.7624</i> | 0.0741 <i>0.6167</i> | -0.2744 <i>0.0591</i> | 0.0236 <i>0.8733</i> | 0.0262 <i>0.8595</i> | 0.0204 <i>0.8903</i> | 0.0888 <i>0.5481</i> | 0.4825 <i>0.0005</i> | 0.3490 <i>0.0150</i> | 0.8738 <i><0.0001</i> |

R²: Coeficiente de correlación de Pearson. Nivel de significancia: 0.05

p: Probabilidad de que el coeficiente de correlación sea 0, que no haya correlación.

La correlación de Pearson determinó que el contenido de clorofila se relaciona con el K (R²=-0.2415) durante el primer periodo, es conocida la relación por tener efectos en la actividad enzimática de la fotosíntesis (Dobermann y Fairhurst, 2000), con la CE (R²=-0.1487) en el segundo periodo y con el pH (R²=-0.1246) para el tercer periodo, que son las características del suelo que influyen de manera directa en el crecimiento vegetal (Porta *et al.*, 2003).

Entonces, el Cd que se encuentra en el agua negra sin tratamiento, utilizada para el riego en el DR003 Tula, están biodisponibles en su forma iónica, éstos son depositados al suelo donde pueden ser absorbidos por la planta de alfalfa o bien pueden ser adsorbidos por las partículas orgánicas e inorgánicas del suelo. Al aplicar la cal agrícola, los metales disueltos en la solución del suelo compitieron con el Ca de la cal para ser absorbidos por la planta y adsorbidos por los sitios de intercambio de las partículas del suelo, al mismo tiempo también reaccionaron con los carbonatos de la cal. La aplicación de la cal permitió que estuvieran menos disponibles, para el Ni una dosis de 0.6 t ha⁻¹ disminuyó su

acumulación al primer mes del TPT, mientras que para el Cd hubo una tendencia hacia su disminución con las dosis de cal aplicadas al primer mes del TPT, por lo que resulta necesario continuar con el estudio del suelo como sistema para controlar los efectos negativos de metales tóxicos.

Por último, es conocido por los productores que la producción agrícola de la región, alfalfa y maíz principalmente, se ha incrementado debido a la cantidad de materia orgánica que se aporta a través de las aguas negras. Para continuar y mejorar la producción actual es necesario desarrollar métodos que permitan aprovechar la materia orgánica que provee el agua negra y que se aporte al suelo sin contaminantes, con la finalidad de disminuir la absorción por las plantas de los metales tóxicos que están biodisponibles en el suelo, por lo que es de gran importancia continuar con el desarrollo de estrategias de remediación del suelo y tratamiento de agua, que mitiguen la acumulación de metales tóxicos en los tejidos de las plantas y su impacto en la cadena trófica.

6. Conclusiones

1. La comparación entre el periodo de 1984 y 2009, muestra que existe degradación del suelo por la pérdida de partículas de arena, la textura cambió de franco arcillo arenosa a franco arcillosa.
2. Algunas características del suelo se modificaron de manera significativa como la textura, el pH, la CIC y la MO; la disminución del pH y el incremento de la MO pueden permitir que los metales tóxicos estén biodisponibles.
3. Hubo pérdida de Ca, Mg, Na y K intercambiables conforme al transcurso del tiempo y se identificó la presencia de Cd cuya concentración esta por arriba de la normal reportada por la NOM-021-SEMARNAT-2000.
4. En el agua de riego, los contenidos de Cd total y Ni total no rebasan el límite máximo permisible en el promedio mensual de acuerdo a la NOM-001-SEMARNAT-1996, sin embargo se depositan en el suelo y son absorbidos por la planta.
5. Después de aplicado el tratamiento, el E_h , la CIC, la MO, Mg, K fueron significativamente diferentes al cuarto mes.
6. La concentración de Cd intercambiable disminuyó significativamente al cuarto mes de aplicado el tratamiento y el Ni intercambiable tiende a incrementarse al séptimo y octavo mes de aplicado el tratamiento.
7. La mayor acumulación de Cd y Ni en la alfalfa (*Medicago sativa* L.) fue en sus raíces al primer mes de aplicado el tratamiento.

8. Se observó una tendencia hacia la disminución en el índice de bioacumulación del Cd con el aumento de la dosis de cal y el factor de translocación disminuyó de manera significativa con la dosis de 1.0 t ha^{-1} al mes de aplicado el tratamiento.
9. La dosis de cal agrícola de 0.6 t ha^{-1} fue la que disminuyó de manera significativa el índice de bioacumulación y el factor de translocación para el Ni al cuarto mes de aplicado el tratamiento.
10. La concentración de Cd y Ni no modificó de manera significativa la concentración de clorofila durante los tres periodos de muestreo, por lo que la fisiología de la planta no se afectó.

Perspectivas

Es necesario realizar estudios de los mecanismos moleculares, bioquímicos y fisiológicos de la interacción del Cd con los compuestos de la rizósfera y la raíz de la alfalfa, así como con los microorganismos del suelo, investigar la dinámica del Cd en el suelo con relación a otros cultivos de la zona, establecer un monitoreo y evaluación de los niveles de metales tóxicos en las diferentes series de suelo del DR003 Tula, estudiar la relación de los metales con los problemas de salud humana (daño renal, enfisema, cáncer en riñón, hígado) que se presentan en la región del DR003, así como realizar un monitoreo estacional de los contenidos de metales pesados en el agua residual, en suelo y en aire, con la finalidad de evaluar la calidad de los suelos en el DR003 Tula y establecer la intervención necesaria para el control de la contaminación.

7. Literatura citada

- Acosta, A. M. M. 2007. Determinación de metales pesados en suelos agrícolas del Valle del Mezquital, Hgo. Tesis de licenciatura en biología. ICBI. UAEH. 101 p.
- Adriano, D. C., Wenzel, W. W., Vangronsveld, J., Bolan, N. S. 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma* 122:121–142. In: Kabata-Pendias, A. and A. B. Mukherjee. 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. LC.pp. 298.
- Aguilar, S. A., Etchevers, B. J. D. y Castellanos, R. J. Z. 1987. Análisis Químico para evaluar la fertilidad del suelo. Ed. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo. Publicación Especial No. 1.
- Angelova V., Ivanova, R., Delibaltova, V. and Ivanov, K. 2004. Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp). *Industrial Crops and Products*, 19: 197–205.
- Anzalone, G. A. L. 2008. Evaluación de alternativas al uso del polietileno como cubierta del suelo para el manejo de malas hierbas y otros aspectos agronómicos en el cultivo del tomate (*Lycopersicon esculentum* P. Mill.) en España y Venezuela. Tesis doctoral. Depto. de agricultura y economía agraria. Fac. de Veterinaria. Universidad de Zaragoza. España. Consultado en: http://www.tesisenred.net/TESIS_UniZar/AVAILABLE/TDR-0916108-095558//TUZ_0006_AA_polietileno.pdf. Mayo, 2009.
- Basta, N. T., Gradwohl, R., Snethen, K. L., Schroder, J. L. 2001. Chemical mobilization of lead, zinc and cadmium in smelter contaminated soils treated with exceptional quality biosolids. *J Environ Qual* 30:1222-1230. In: Kabata-Pendias, A. and A.B. Mukherjee. 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. LC. pp. 295.
- Bautista, Z. F. 1999. Introducción al estudio de la contaminación del suelo por metales pesados. Universidad Autónoma de Yucatán. México. Pág. 80.
- Beavington, F., Cawse, P. A., Wakenshaw, A. 2004. Comparative studies of atmospheric trace elements: improvements in air quality near a copper smelter. *Sci Total Environ* 332:39–49 In: Kabata-Pendias, A. and A.B. Mukherjee. 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. L. C. pp. 296.
- Benavides, M. P., Gallego, S. M., Tomaro, M. 2005. Cadmium toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology* 17:21-34.

- Blázquez-L., L. 1938. Contenido de la memoria de la Comisión Geológica del valle del Mezquital, Hgo. Memoria de la Comisión del Valle del Mezquital, Hidalgo, México. Parte 2. Instituto de Geología. UNAM. p. 13-63.
- Bolan, N. S., Adriano, D. C., Mani, P. A. y Duraisamy, A. 2003. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of lime addition. *Plant and Soil* 251: 187-198.
- Bolan, N. S., Adriano, D. C., Duraisamy, P. y Mani, A. 2003a. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. III. Effect of biosolid compost addition. *Plant and Soil* 256: 231-241.
- Bolan, N. S., Adriano, D. C., Duraisamy, P., Mani, A. y Arulmozhiselvan, K. 2003b. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils. II. Effect of phosphate addition. *Plant and Soil* 250: 83-94.
- Bowen, H. T. M. 2007. Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London. In: Kabata-Pendias A. y A.B. Mukherjee. Trace Elements from Soil to Human. Springer Berlin Heidelberg New York. pp. 7.
- Bowie, S. H. U., Thornton, I. 1985. Environmental geochemistry and health. Boston, D. Reidel Publishing Co.
- Bradl, H. B. 2005. Heavy Metals in the Environment. Vol. 6. Elsevier Academic Press. pp. 46.
- Cajuste, L., Vázquez-Alarcón, A., Siebe-Grabach, C., Alcántar-González, G., de la Isla de Bauer, M. 2001. Cadmio, Níquel y Plomo en agua residual, suelo y cultivos en el Valle del Mezquital, Hidalgo México. *Agrociencia*. Mayo-Junio, año/vol. 35, número 003. Colegio de Postgraduados. Texcoco, México. pp. 267-274.
- Cajuste, L., R. Carrillo., E. Cota., R. Lair. 1991. The distribution of metals from wastewater in the Mexican Valley of Mezquital. *Water, Air and Soils Pollution*, 58:763-771.
- Carrillo, G., R. L. J. Cajuste, L. Hernández H. 1992. Acumulación de metales pesados en suelo regado con aguas residuales. *Terra*, 10: 166-173.
- Carrillo, R. y Cajuste, L. 1995. Behavior of trace metals in soils of Hidalgo, México. *J. Env. Sci. Health*. 30(1): 143-155.
- Casemag. 2009. Grupo Industrial Case. Calidades de dolomita y piedra caliza. Ficha técnica. Consultado en: <http://www.dolomita.com.mx/calidades.html> Marzo 2009.

- Christensen, T. H., Huang, P. M. 1999. Solid phase cadmium and the reaction of aqueous cadmium with soil surfaces. In: Kabata-Pendias, A. and A.B. Mukherjee. 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. LC. pp. 295.
- Chan, D. Y., Hale, B. A. 2004. Differential accumulation of Cd in durum wheat cultivars: uptake and retranslocation as sources of variation. *Journal of Experimental Botany* 55:2571-2579.
- Clemens, S. 2006. Evolution and function of phytochelatin synthases. *J Plant Physiol* 163: 319-332. In: Naya, A. L., (2007) Respuesta Fisiológica, Bioquímica y Molecular de las Leguminosas a Estrés Abióticos. Tesis doctoral. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España. pp. 27. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/2927/1/2008-TesisLoretoNaya.pdf> Agosto 2010.
- Clemens, S., Palmgren, M. G., Krämer, U. 2002. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science* 7:309-315.
- CONAGUA. 2006. Panorama del agua en el Valle de México 2003. –Manejo de aguas residuales para el combate a la pobreza en las grandes ciudades. IV Foro Mundial del agua.
- CONAGUA. 2009. Organismo de Cuenca Aguas del Valle de México. Agua residual generada y volumen tratado. Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/ocavm/Espaniol/TmpContenido.aspx?id=a6487127-8189-494f-9cdb-ceb864703362|Acerca de la Cuenca|0|6|0|0|0> Septiembre 2011.
- CONAGUA, 2010. Estadísticas del Agua en México. Capítulo 3. Usos del Agua. Disponible en: http://www.conagua.gob.mx/CONAGUA07/Contenido/Documentos/Capitulo_3.pdf Septiembre, 2011.
- Cornejo, F. M. 1984. Algunos estudios edáficos en el municipio de Tlahuelilpan, Hgo. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias. UNAM. México. pp. 39-41
- Cunningham, S. D., Berti, W. R. 2000. Phytoextraction and phytoremediation: technical, economic, and regulatory consideration of the soil-lead issue. In: Kabata-Pendias, A. and A.B. Mukherjee. 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. L.C. pp. 298.
- De la Cruz, S. 1965. Rehabilitación Integral del Distrito de Riego 03, Tula, Hgo. Tesis profesional. Escuela Nacional de Agricultura. Chapingo, Méx. 163 p.

- Díaz, A., Arroqui, A. y Sarquis, P. 2005. Estudio de niveles de cadmio en perfiles de suelo en la localidad de Villa Nueva. Argentina. Rev. Minería y Geología. Vol. 21. núm. 1.
- Dobermann, A. y T. Fairhurst. 2000. Rice: Nutrient Disorders and Nutrient Management. Potash & Phosphate Institute (PPI), Potash & Phosphate Institute of Canada (PPIC), and International Rice Research Institute (IRRI), Singapore and Los Baños, 191 p.
- Dorronsoró, C. 2011. Introducción a la Edafología. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Universidad de Granada. España. Disponible en: <http://edafologia.ugr.es/introeda/tema01/introd.htm> Consulta: septiembre 2011.
- EPA, 1994. Method 3015: Microwave assisted acid digestion of aqueous sample and extracts. In: Test Methods for Evaluating Solid Waste. 3rd ed. 3rd update; U.S. EPA: Washington, D.C. pp. 1-12
- EPA, 1994a. Method 3051: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludge, soils and oils. In: Test Methods for Evaluating Solid Waste. 3rd ed. 3rd update; U.S. EPA: Washington, D.C. pp. 1-14
- EPA, 1995. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. In: Test Methods for Evaluating Solid Waste. 3rd ed. 3rd update; U.S. EPA: Washington, D.C.
- FAO. 2010. FAO destaca ventajas de uso de aguas residuales para la agricultura. Centro de Noticias ONU. Disponible en: <http://www.un.org/spanish/News/fullstorynews.asp?newsID=19127> Consulta: septiembre 2011.
- Fernández, L. L. C., Rojas, A. N. G., Roldán, C. T. G., Ramírez, I. M. E, Zegarra, M. H. G., Uribe, H. R., Reyes, A. R. J., Flores, D. H. y Arce O. J. M. 2006. Manual de técnicas de análisis de suelo aplicadas a la remediación de sitios contaminados. Instituto Mexicano del Petróleo. SEMARNAT. Instituto Nacional de Ecología. México. 57 - 65 pp.
- Fitter, A. H. and Kay, R. K. M. 1987. Environmental physiology of plants. Academic Press. San Diego.
- Flores L., G. Blas., G. Hernández, R. Alcalá. 1997. Distribution and sequential extraction of some heavy metals from soil irrigated with wastewater from México city. Water, Air and Soil Pollution, 98(1-2): 105-117.
- Galán, H. E. y Romero, B. A. 2008. Contaminación de suelo por metales pesados. Facultad de Química. Universidad de Sevilla. España- Macla no. 10. pp. 48-60

- Garbisu, C., Becerril, J. M., Epelde L., Alkorta, I. 2007. Bioindicadores de la calidad del suelo: herramienta metodológica para la evaluación de la eficacia de un proceso fitorremediador. *Ecosistemas* 16(2): 44-49. Disponible en: <http://www.revistaecosistemas.net/articulo.asp?Id=485>
- García, I. y Dorronsoro, C. 2005. Contaminación por metales pesados. En: *Tecnología de Suelos*. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola. Consultado en: <http://edafologia.ugr.es/conta/tema15/introd.htm>. Agosto 2011.
- Greger, M. 2004. Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants. In: Prasad, M.N.V. 2004. *Heavy metal stress in plants from biomolecules to ecosystems*. 2nd Ed. Springer. India. pp. 11.
- Goijberg, R. G., y Aguilar, S. A. 1987. pH del suelo y necesidades de cal. En: Aguilar, S. A., Etchevers, B. J. D. y Castellanos, R. J. Z. 1987. *Análisis Químico para evaluar la fertilidad del suelo*. Ed. Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo. Publicación Especial No. 1. p. 17
- Harter, R. D. R. y Naidu, R. 1995. Role of metal-organic complexation in metal sorption by soils. *Adv. Agron.* 55, 219–264.
- Hernández-Silva, G., Flores-Delgadillo, L., Maples-Vermeersch, M., Solorio-Munguía, J. G. y Alcalá-Martínez, J. R. 1994. Riesgo de acumulación de Cd, Pb, Cr, y Co en tres series de suelos del DR03, Estado de Hidalgo, México. *Rev. Mex. De Ciencias Geológicas*, 11 (1): 53-61.
- Herre, A., Siebe, C. y Kaupenjohann, M. 2004. Effect of irrigation water quality on organic matter, Cd and Cu mobility in soils of central México. *Water Science and Technology*. Vol. 50 No. 2 pp 277-284.
- Herrero, T. C. y Martin, L. F. L. 1993. Evaluation of cadmium levels in fertilized soils. *Bull Environ Contam Toxicol* 50:61–68. In: Kabata-Pendias, A. and A.B. Mukherjee. 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. LC. pp. 295.
- Insuasty, B. L., Burbano, O. H. y Menjivar, F. J. 2006. Movilidad del cadmio en suelos cultivados con trigo en Tangua, Nariño, Colombia. *Acta Agronómica*, vol. 55, núm. 2. Universidad Nacional de Colombia. Disponible en: <http://www.redalyc.org/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=169920417005>
- Jiménez, C. B., Siebe, G. Ch. y Cifuentes, G. E. 2004. El reúso intencional y no intencional del agua en el Valle de Tula. En: *El agua en México visto desde la academia*. Academia Mexicana de Ciencias.

- John, M. K., van Laerhoven, C.J. y Chuah, H. 1972. Factors affecting plant uptake and phytoavailability of cadmium added to soils. *Environ. Sci. Technol.* 6, 1005–1009.
- Juárez, S., L. F. 2007. Lixiviación de nutrientes y metales tóxicos en suelos del Distrito de Riego 03 (DR03), del Estado de Hidalgo. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. U.A.E.H. Tesis de Maestría. pp. 55-61.
- Kabata-Pendias A. y Pendias, H. 1984. Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. In: *Heavy Metals*. Salomons W., Förstner U., Made P. (Eds.). Springer, Berlin. 412 p.
- Kabata-Pendias, A. 1983. La agresión química a la biosfera. *Revista internacional de silvicultura e industrias forestales - Vol. 35 - 1983. Unasylva - No. 141 - La biosfera y la contaminación química. Depósitos de documentos de la FAO.* Consultado en: <http://www.fao.org/docrep/q2570s/q2570s00.htm#Contents>. Abril 2009.
- Kabata-Pendias A. y Pendias H. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. Third edition. CRC Press. USA. 331 p.
- Kabata-Pendias, A. y Mukherjee, A. B. 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. L C. 550 pág.
- Kabata-Pendias, A. y Sadurski, W. 2004. Trace elements and compounds in soil. In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoepler M (eds). *Elements and their compounds in the environment*, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd ed. pp 79-99
- Krugh, B., Bichham, L., Miles, D. 1994. The solid-state chlorophyll meter, a novel instrument for rapidly and accurately determining the chlorophyll concentrations in seedling leaves. *Maize genetic cooperation. News Letter* 68: 25-27. En: Rodríguez, M. M. N., Alcantar, G. G., Aguilar, S. A., Etchevers, B. J., Santizó, R. J. 1998. Estimación de la concentración de nitrógeno y clorofila en tomate mediante un medidor portátil de clorofila. *Rev. Terra*. Vol. 16. Núm. 2. pp 135-141
- Lamy, I., Bourgeois, S., Bermond, A. 1993. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage disposal. *J Environ Quality* 22:731–737. In: Kabata-Pendias, A. and A. B. Mukherjee. 2007. *Trace Elements from Soil to Human*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. LC. pp. 296.
- Lema, M. J., González, G., G-Pimentel, S., Rodríguez, P. 2005. Comparación de dos cultivos indicadores de la disponibilidad de metales pesados. Estación Fitopatológica do Areiro. Diputación Provincial. 36153. Pontevedra mse@efadip.org. Disponible en: http://www.efadip.org/comun/publicaciones/comunicaciones/2005/metales_pesados.pdf. Consulta: septiembre 2008.

- Ley de Aguas Nacionales. 2002. Reglamento. Título Primero. Disposiciones preliminares. Capitulo Único. Art. 2. Última reforma publicada DOF 29-08-2002.
- Mahallapa, N. J., Mohan, V. K. y Pravin, R. P. 2010. Flux of heavy metals in soils irrigated with urban wastewaters. *American-Eurasian J. Agric & Environ. Sci.* 8 (5): 487-493
- Maksymiec, W., Wojcik, M., Krupa, Z. 2007. Variation in oxidative stress and photochemical activity in *Arabidopsis thaliana* leaves subjected to cadmium and excess copper in the presence or absence of jasmonate and ascorbate. *Chemosphere* 66:421-427
- McGrath, D., McCormack, R. J. 1999. The significance of heavy metal and organic micropollutants in soil. End of Project Report, Armis 4268. pp. 56-78.
- Mejía, B., S. Sánchez, B., G. Hernández S., D. Flores, G. Villarreal L., R. Guajardo. 1990. Metales pesados en maíz, alfalfa y su correlación con los extractantes en suelos del DR 063, Hgo. En: Primer Simposium Nacional de Degradación del Suelo. Instituto de Geología, UNAM. pp. 42-43.
- Miralles de Imperial, R., M. Beltrán E., M. Ángel, M. L. Beringola, J. Valero, R. Calvo, M. M. Calvo. 2003. Disponibilidad de nutrientes por el aporte de tres tipos de lodos de estaciones depuradoras. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 19(3): 75-83.
- Montelongo, R., Gordillo, M. A., Otazo S. E., Villagómez, Ib. J., Acevedo, S., O. y Prieto, G. F. 2008. Modelación de la calidad del agua del río Tula, estado de Hidalgo, México. *Dyna*, marzo, vil. 75, núm 154. Universidad Nacional de Colombia. pp. 5-18
- Murillo, R., B. Jiménez, V. Silva, A. Chávez. 2006. Detección de compuestos orgánicos en el Soil Aquifer Treatment (SAT) del Valle de Tula. Instituto de Ingeniería. UNAM. México. En: XV Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales. pp. 1-11
- Navarro-Aviñó, J. P., Aguilar, A. I. y López-Moya, J. R. 2007. Aspectos bioquímicos y genéticos de la tolerancia y acumulación de metales pesados en plantas. *Rev. Ecosistemas* 16 (2): 10-25. Disponible en: <http://www.revistaecosistemas.net/articulo.asp?Id=488> Consulta: abril 2011.
- Naya, A. L. 2007. Respuesta Fisiológica, Bioquímica y Molecular de las Leguminosas a Estrés Abióticos. Tesis doctoral. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España. pp. 24 Consulta en <http://digital.csic.es/bitstream/10261/2927/1/2008-TesisLoretoNaya.pdf> Agosto 2010.

- NJDHSS, 2009. New Jersey Department of Health & Senior Services. Hidróxido de cadmio. Hoja Informativa sobre sustancias peligrosas. Consulta en: <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/4089sp.pdf> Mayo 2012.
- OMS. 2011. Agua, saneamiento y salud. Programas y proyectos. El uso de aguas residuales. Consultado en: http://www.who.int/water_sanitation_health/wastewater/es/ Septiembre 2011.
- Osuna, C. E., Figueroa, S. B., Oleschko, K., Flores, D. M., Martínez, M. M. y González, C. F. 2006. Efecto de la estructura del suelo sobre el desarrollo radical del maíz con dos sistemas de labranza. *Agrociencia. Colegio de Postgraduados. Texcoco. México. Enero-febrero. Año/vol. 40, núm 001. pp. 27-38*
- Ott, T. M., Blincoe C. 1984. Biochemical form of nickel in alfalfa. Division of Biochemistry University of Nevada-Reno U.S.A. *Journal of Inorganic Biochemistry. Volume 21, Issue 2, June. Pages 137 -146.*
- Pacyna, J. M. 1990. Estimation of the atmospheric emission of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmos Environ 18:41-50.* In: Kabata-Pendias, A. and A.B. Mukherjee. 2007. *Trace Elements from Soil to Human.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. LC. pp. 296.
- Pal, M., Horvath, E., Janda, T., Paldi, E., Szalai, G. 2006. Physiological changes and defense mechanisms induced by cadmium stress in maize. *J Plant Nutr Soil Sci 169: 239-246.* In: Naya, A.L. 2007. *Respuesta Fisiológica, Bioquímica y Molecular de las Leguminosas a Estreses Abióticos.* Tesis doctoral. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. España. pp. 27. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/2927/1/2008-TesisLoretoNaya.pdf> Consulta: 19 agosto 2010
- Peralta-Videa, J. R., Gardea-Torresdey, J. L., Gómez, E., Tiemann, K. J., Parsons, J. G. y Carrillo G. 2002. Effect of mixed cadmium, copper, nickel and zinc at different pHs upon alfalfa growth and heavy metal uptake. *Environmental Pollution, Volume 119, Issue 3, October 2002, Pages 291-301*
- Porta, J. C., López-Acevedo, M. R., Roquero de Laburu, C. 2003. *Edafología para la agricultura y el medio ambiente.* Ed. Mundi-Prensa. Madrid. España. pp. 242-826.
- Prieto-García F., Lucho Constantino, C. A., Poggi Valardo, H. M., Álvarez Suárez, Barrado, E. 2007. Caracterización fisicoquímica y extracción secuencial de metales y elementos traza en suelos de la Región Actopan-Ixmiquilpan del Distrito de Riego 03, Valle del Mezquital, Hidalgo México. *Ciencia Ergo Sum, marzo-junio, año/vil. 14, número 001. Universidad Autónoma del Estado de México. Toluca, México. pp. 69-80*

- Prince, W. S. P. M., Kumar, S. P., Doberschütz, K. D., Subburam, V. 2002. Cadmium toxicity in mulberry plants with special reference to the nutritional quality of leaves. *Journal of Plant Nutrition* 25:689-700. En: Rodríguez-Serrano, M., Martínez-de la Casa, N., Romero-Puertas, M. C., del Río, L. A., Sandalio, L. M. 2008. Toxicidad del cadmio en plantas. *AEET. Ecosistemas* 17(3): 139-146.
- Reeves, W. D., Mask, P. I., Wood, C. W., Delay, D. P. 1993. Determination of wheat nitrogen status with a handheld chlorophyll meter. Influence of management practices. *J. Plant Nutr.* 16: 7781-7796
- Reyes, C. P. 1990. *Diseño de experimentos aplicados*. Ed. Trillas. México. 42 p.
- Rodríguez, M. M. de las N., Alcántar, G. G., Aguilar, S. A., Etchevers, B. J. y Santizó, R. J. 1998. Estimación de la concentración de nitrógeno y clorofila en tomate mediante un medidor portátil de clorofila. *Terra*. Vol. 16. Número 2. Pág. 138.
- Rodríguez, S. M., Martínez-de la Casa, N., Romero-Puertas, M. C., del Río, L. A. y Sandalio, L. M. 2008. Toxicidad del cadmio en plantas. *AEET. Ecosistemas* 17 (3): 139-146
- Romero, H. 1993. Estudio de caso de México. El Uso de Aguas Residuales del Área Metropolitana de la Ciudad de México en el Riego Agrícola del Valle del Mezquital. México. Memoria del taller regional para las américas sobre aspectos de salud, agricultura y ambiente vinculados al uso de las aguas residuales. Jiutepec, Morelos, México. Disponible en: <http://www.bvsde.ops-oms.org/eswww/fulltext/repind53/mtr/mtr.html#mexico> Consulta: septiembre 2011.
- Ruiz, S. U. 2004. Inmovilización de residuos peligrosos. Proyecto Desarrollo Institucional para la Gestión de Sitios Contaminados. PN: 99.21.34.3. Semarnat – GTZ. Disponible en: <http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/Materiales%20y%20Actividades%20Riesgosas/sitioscontaminados/GTZ/GTZ-SEMARNAT.pdf>. Consulta: mayo, 2009.
- Sachdchina, T. M., Dimitrieva, V. V. 1995. Leaf chlorophyll content as a posible diagnostic mean for the evaluation of plant nitrogen uptake from the soil. *Plant. Nutr.* 18: 1427-1437
- SADR. 2010. Planta de tratamiento de aguas residuales. Gobierno del Estado de Hidalgo. Disponible en: <http://s-agricultura.hidalgo.gob.mx/index.php?option=content&task=view&id=102> Consulta: septiembre, 2011.
- Salazar, M. R., Szidarovszky, F., Rojano, A. A. y Zatarain, T. A. 2011. Posibles escenarios de distribución de agua para el Valle de México. *Rev. Economía Informa*. núm. 368. Mayo-Junio. pp. 73-88

- Saldívar, O. L., Tovar, T. A., Fortoul, T. 1997. Cadmio. En: Palacios, A. y América, L. Introducción a la toxicología ambiental. ECO. Metepec. p. 217.
- Secretaría de Recursos Hidráulicos. 1973. Estudio Agrológico Complementario del Distrito de Riego 03, Tula, Hgo. Dirección General de Estudios. Dir. de Agrología. Pág. 15.
- SEMARNAT, 2008. NOM-001-SEMARNAT-1996. Norma oficial mexicana que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Disponible en: <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM-001-ECOL.pdf>. Consulta: enero 2009
- SEMARNAT, 2008. NOM-021-SEMARNAT-2000. Norma oficial mexicana que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. Disponible en: <http://www.semarnat.gob.mx/leyesynormas/Normas%20Oficiales%20Mexicanas%20vigentes/NOM-021-RECNAT-2000.pdf>. Consulta: enero 2009
- SEMARNAT-CONAGUA. 2008. Planta de Tratamiento de Aguas Residuales Atotonilco de Tula, Estado de Hidalgo. Memoria del Proyecto. Subdirección General de Agua Potable, Drenaje y Saneamiento Coordinación de Proyectos de Saneamiento del Valle de México. Disponible en: <http://www.conagua.gob.mx/conagua/Espaniol/TmpContenido.aspx?id=Manuales%20técnicos|%20%20PUBLICACIONES|8|0|0|0|0>. Consulta: octubre 2008.
- 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. Cont. Amb. 10 (1), 15-21.
- Siebe, Ch. 1995. Heavy metal availability to plants in soils irrigated with wastewater from México City. Wat. Sci. Tech. 32 (12):29-34.
- Sposito, G. 2008. The Chemistry of Soils. 2nd ed. Oxford University Press. 329 p.
- Taylor, M. D. y Percival, H. J. 2001. Cadmium in soil solutions from a transect of soils away from a fertilizer bin. Environ Pollut 113:35–40. In: Kabata-Pendias, A. and A.B. Mukherjee. 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. LC. pp. 297.
- Tessier, A., Campbell, C., Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51:844-851.
- TRI96. 1998. Toxic chemical release inventory. National Library of Medicine, National Toxicological Information Program, Bethesda, MD. In: Kabata-Pendias, A. and A.B. Mukherjee. 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. LC. pp. 296.

- Tsadilas, C.D. 2001. Soil pH Effect on the Distribution of Heavy Metals Among Soil Fractions. In: Iskandar IK. Environmental restoration of metals contaminated soils. Lewis Publishers. pp. 116.
- Turner, F. T., Jund, M. F. 1991. Chlorophyll meter to predict nitrogen topdress requirement for semiward of rice. *Agron. J.* 83:926-928
- Vázquez-Alarcón, A. 1999. Evaluación del riesgo de contaminación con metales pesados en la región del Valle del Mezquital, Hgo. Tesis Doctoral. Colegio de Postgraduados, Texcoco. Edo. de Méx.
- Veliz, E.L., Llanes, J. G., Fernández, L. A. T Bataller, M. 2009. Reúso de aguas residuales domésticas para riego agrícola. Valoración Crítica. *Revista CENIC Ciencias Biológicas*, 40(1):35-44.
- Volke, S. T. y Velasco, T. J. A. 2002. Tecnologías de remediación para suelos contaminados. Instituto Nacional de Ecología (INE-SEMARNAT). México.
- Welch, R. M. y Norvell, W. A. 1999. Mechanisms of cadmium uptake, translocation and deposition in plants. In: McLaughlin MJ, Singh BR (eds) *Cadmium in soils and plants*, 85. Kluwer Publ, pp 125–150
- Williams, C. H. and David, D. J. 1976. The accumulation in soil of cadmium residues from phosphate fertilizers and their effect on the cadmium content of plants. *Soil Sci.* 121, 86–93.
- Xion, Li-Ming. y Lu, Ru-Kun. 1993. Effect of liming on plant accumulation of cadmium under upland or flooded conditions. *Environmental Pollution*. Volume. 79. Issue 2, Pag. 199–203
- Yúfera, P. E. y Carrasco, D. J. M. 1973. *Química agrícola*. Primera edición. Ed. Alhambra. Barcelona. España.

Anexo

a) Curva de titulación

Reactivos

Cloruro de potasio 2M, cloruro de potasio 1M, hidróxido de potasio 0.2M, solución KOH-KCl (mezclar exactamente volúmenes iguales de KCl 2M y KOH 0.2 M)

Procedimiento

Pesar 20 g de suelo en un frasco de 200 ml con boca ancha y con tapa. Para suelos arcilloso con pH-KCL de aproximadamente 5 adicionar 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0 y 2.4 ml de la solución KOH-KCl a sus respectivos vasos y llevar a 50 ml con KCl 1M. Cerrar y agitar toda la noche. Medir el pH del sobrenadante después de sedimentar el suelo.

Obtener la curva graficando pH contra miliequivalentes de base adicionados. Calcular la necesidad de cal según sea el valor de pH deseado en el suelo, la profundidad de mezclado de la cal con el suelo, la densidad del suelo y la pureza de la cal.

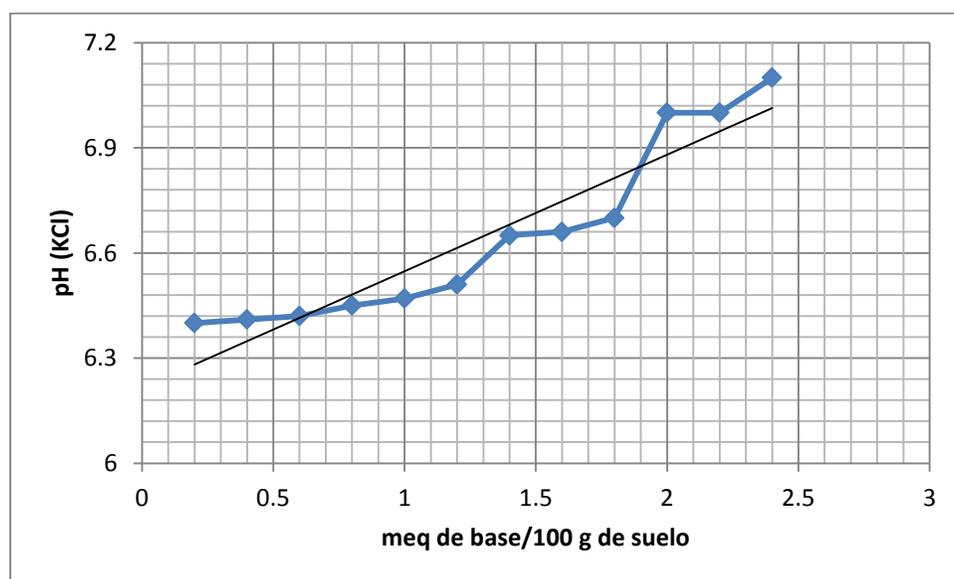


Figura A. Curva de titulación de un suelo franco arcilloso con 4.89 % de materia orgánica y CIC de $38.7 \text{ cmol}(+)\text{kg}^{-1}$ en el Distrito de Riego 003 Tula.

b) Cálculos de la dosis de cal

A partir de 2.0 me de calcio para obtener un pH de 7 se realizan los siguientes cálculos.

La dosis de cal para elevar el pH del suelo aproximadamente una unidad.

El peso molecular del $\text{CaCO}_3 = (40+12+48) = 100$

El equivalente gramo de Ca es $40/2 = 20$

Llevado a miliequivalente gramo tenemos que $20/1000 = 0.02 \text{ g}$

0.02 g de Ca / 100 g CaCO_3

0.0002 kg de Ca / kg de CaCO_3

En una hectárea de suelo:

Densidad del suelo = 1.08 g/cm^3

$(0.0002 \text{ kg de Ca}) (1,080.00 \text{ Kg/ha}) = 216 \text{ kg Ca/ha}$

40 kg de Ca _____ 100 kg de CaCO_3

216 kg de Ca _____ x kg de CaCO_3

1 me de Ca/100g de suelo corresponde a:

540 kg de CaCO_3 / ha

¿En 2.0 me de calcio cuanto corresponde por hectárea?

$(2.0)(540) = 1,080 \text{ kg/ha}$ o 1.08 t ha^{-1}

$R = 1.080 \text{ CaCO}_3 \text{ t}^{-1} \text{ ha}$

Se aplicó 1 t ha^{-1} de cal (Dolomita Casemag) como la dosis más alta.

| | |
|------------------|---------------|
| 1 kg ----- | 1000 g |
| X ----- | 0.02 g |
| | X= 0.00002 kg |
| 0.00002 kg _____ | 0.1 kg |
| X _____ | 1kg |

c) Cálculos para obtener la cantidad de carbonatos provenientes de la Dolomita

La Dolomita Casemag tiene un contenido de 44% de Magnesio (MgCO_3) y de 54% de Calcio (CaCO_3).

Masa atómica del MgCO_3

| | | |
|-------------------------|------------------|---------------------------|
| Mg = | 24.312 | |
| C = | 12.011 | 12.011 |
| O = $15.999 \times 3 =$ | <u>47.997</u> | <u>47.997</u> |
| | 84.320 u = 1 mol | 60.008 g de CO_3 |

Masa atómica del CaCO_3

| | | |
|-------------------------|-------------------|---------------------------|
| Ca = | 40.080 | |
| C = | 12.011 | 12.011 |
| O = $15.999 \times 3 =$ | <u>47.997</u> | <u>47.997</u> |
| | 100.088 u = 1 mol | 60.008 g de CO_3 |

En el MgCO_3 , 1 mol de Mg es igual a 24.31 g en 100 g de MgCO_3 ¿cuántos moles habrá?

R = 41.14 moles de Mg en el MgCO_3

Ahora, 1 mol de MgCO_3 tiene 84.32 g si en 84.32 g hay 60.01 g de CO_3^{-2} en 100 g de MgCO_3 ¿cuántos gramos habrá de CO_3^{-2} ?

R = 711.69 g de CO_3^{-2}

Ahora, 1 mol de CaCO_3 tiene 100.088 g si en 100.088 g hay 60.008 g de CO_3^{-2} en 100 g de CaCO_3 ¿cuántos gramos habrá de CO_3^{-2} ?

R = 599.5 g de CO_3^{-2}

En 1000 g de Dolomita Casemag hay 44 % de MgCO_3 y 54 % de CaCO_3 , entonces tenemos 440 g de MgCO_3 y 540 g de CaCO_3

¿Cuántos CO_3^{-2} aportados por el MgCO_3 habrá en 1 kg de Dolomita?

Si en 1 kg de MgCO_3 hay 711.69 CO_3^{-2} en 440 g habrá 313.14 g de CO_3^{-2}

Entonces, si en 0.44 kg de Dolomita hay 0.31314 kg de CO_3^{-2} (del MgCO_3) en 300 kg de Dolomita habrá 213.5 kg de CO_3^{-2} (del MgCO_3).

Entonces, si en 0.44 kg de Dolomita hay 0.31314 kg de CO_3^{-2} (del MgCO_3) en 600 kg de Dolomita habrá 427.0 kg de CO_3^{-2} (del MgCO_3).

Entonces, si en 0.44 kg de Dolomita hay 0.31314 kg de CO_3^{-2} (del MgCO_3) en 1000 kg de Dolomita habrá 711.7 kg de CO_3^{-2} (del MgCO_3).

¿Cuántos CO_3^{-2} aportados por el CaCO_3 habrá en 1 kg de Dolomita?

Si en 1 kg de CaCO_3 hay 599.5 g de CO_3^{-2} en 540 g habrá 323.73 g de CO_3^{-2}

Entonces, si en 0.54 kg de Dolomita hay 0.32373 kg de CO_3^{-2} (del CaCO_3) en 300 kg de Dolomita habrá 179.85 kg de CO_3^{-2} (de CaCO_3).

Entonces, si en 0.54 kg de Dolomita hay 0.32373 kg de CO_3^{-2} (del CaCO_3) en 600 kg de Dolomita habrá 359.70 kg de CO_3^{-2} (de CaCO_3).

Entonces, si en 0.54 kg de Dolomita hay 0.32373 kg de CO_3^{-2} (del CaCO_3) en 1000 kg de Dolomita habrá 599.5 kg de CO_3^{-2} (de CaCO_3).

Tabla 1. Contenido de carbonatos de acuerdo a las dosis de Dolomita (cal) aplicadas

| Dosis de cal | Contenido de CO_3 en MgCO_3 | Contenido de CO_3 en CaCO_3 |
|--------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| t ha ⁻¹ | kg | kg |
| 0.3 | 213.5 | 179.8 |
| 0.6 | 427.0 | 359.7 |
| 1.0 | 711.7 | 599.5 |

d) Cálculos de los moles de Ca y Mg aplicados en los diferentes tratamientos.

1 mol de CaCO_3 ----- 100.09 g
 1000 g Dolomita 540 g CaCO_3
 1 mol CaCO_3 ----- 100.09 g CaCO_3
 X ----- 540 g CaCO_3
 X= 5.4 moles de CaCO_3
 1 kg -----5.4 moles CaCO_3
 300 kg ----- X
 X = 1620 moles CaCO_3

1 mol de MgCO_3 ----- 84.32 g
 1000 g Dolomita 440 g MgCO_3
 1 mol MgCO_3 ----- 84.32 g MgCO_3
 X ----- 440 g MgCO_3
 X= 5.21 moles de MgCO_3
 1 kg Dolomita----- 5.21 moles MgCO_3
 300 kg ----- X
 X = 1565.4 moles CaCO_3

Tabla 2. Moles aplicados de Ca y Mg aplicados

| Dosis de cal t ha ⁻¹ | Moles de Mg aplicados | Moles de Ca aplicados |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0.3 | 1565 | 1620 |
| 0.6 | 3126 | 3240 |
| 1.0 | 5210 | 5400 |