NIVEL DE CONTAMINACIÓN DE METALES Y ARSÉNICO EN AGUAS RESIDUALES Y SUELOS EN LA SUBCUENCA DEL ALTO BALSAS EN TLAXCALA Y PUEBLA, MÉXICO

(Heavy metals pollution level in wastewater and soils in the Alto Balsas sub-basin in Tlaxcala and Puebla, Mexico)

Numa Pompilio CASTRO-GONZÁLEZ¹, Francisco CALDERÓN-SÁNCHEZ²*, Rafael MORENO-ROJAS³, José Víctor TAMARIZ-FLORES⁴ y Erick REYES-CERVANTES⁵

- ¹ Facultad de Ingeniería Agrohidráulica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. Reforma 167, 73900 Tlatlauquitepec, Puebla, México
- ² Colegio de Postgraduados-Campus Puebla, Blvd. Forjadores de Puebla 205, Santiago Momoxpan, 72760 San Pedro Cholula, Puebla, México
- ³ Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, edificio Darwin s/n, km 396 Carretera Nacional IV, 14014 Córdoba, España
- ⁴ Departamento de Investigación en Ciencias Agrícolas, Av. 14 Sur 6301, edificio 103B, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel, 72570 Puebla, Puebla, México
- ⁵ Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Prolongación de la 24 Sur y Av. San Claudio, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel, 72570 Puebla, Puebla, México
- *Autor para correspondencia: fsanchezs@colpos.mx

(Recibido abril 2017; aceptado agosto 2018)

Palabras clave: índice de geoacumulación, factor de enriquecimiento, suelos contaminados

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue determinar si los metales y el As contenidos en los suelos agrícolas irrigados con aguas residuales son de origen antrópico o natural. Para ello se calcularon el índice de geoacumulación y el factor de enriquecimiento a partir del contenido de Cd, Pb, Ni, Cu, Co, Cr, Zn y As en los suelos irrigados con las aguas residuales de los ríos Atoyac y Zahuapan, así como el canal de Valsequillo. Se recolectaron muestras de agua residual y suelo en 16 sitios agrupados en cuatro zonas en dos temporadas del año (verano y primavera). La determinación de metales y As se realizó con un espectrómetro de emisión óptica de plasma con acoplamiento inductivo (ICP-OES, por sus siglas en inglés), previa digestión en un equipo de microondas. Las diferencias (p < 0.05) entre fuentes de agua residual coinciden con el origen de éstas, donde el río Atoyac presenta la mayor concentración de Pb. Los metales y el As en agua no rebasaron los niveles permitidos por la NOM-001-ECOL-1996 y las reglas del Consejo Canadiense de Ministros del Medio Ambiente, y solamente el valor del Cu fue superior al establecido por la legislación de España. Los suelos mostraron un contenido de metales y arsénico en orden decreciente: Zn (22.8) > Cr (17.7) > Ni (14.8) > Pb (14.7)> Cu (13.06) > Co (5.5) > As (5.3) > Cd (1.2) mg/kg. El índice de geoacumulación fue de 0.003 a 3.0, siendo el Cd el de mayor geoacumulación. El factor de enriquecimiento varió de 1.84 a 6.0. Ambos índices muestran la existencia de contaminación de origen antrópico en los suelos agrícolas de la subcuenca del Alto Balsas.

Key words: geoacumulation index, enrichment factor, polluted soils

ABSTRACT

The objective of this work was to determine if metals and As contained in agricultural soils irrigated with wastewater are of anthropic or natural origin. For this, the geoaccumulation index and the enrichment factor were calculated from the content of Cd. Pb, Ni, Cu, Co, Cr, Zn and As, in the irrigated soils with the wastewater of the Atoyac and Zahuapan rivers, as well as the Valsequillo channel. Samples of wastewater and soil were collected in 16 sites grouped into four zones in two seasons of the year (summer and spring). The determination of metals and As was carried out with a plasma optical emission spectrometer with inductive coupling (ICP-OES) after digestion in a microwave equipment. The differences (p < 0.05) between sources of wastewater coincide with their origin, where the Atoyac river has the highest concentration of Pb. The metals and As in water did not exceed the levels allowed by the NOM-001-ECOL-1996 and the regulations of the Canadian Council of Ministers of the Environment and only the Cu was higher than the value established by the legislation of Spain. The soils showed a metal and arsenic content in decreasing order: Zn (22.8) > Cr (17.7) > Ni (14.8) >Pb (14.7) > Cu (13.06) > Co (5.5) > As (5.3) > Cd (1.2) mg/kg. The geoaccumulation index was 0.003 to 3.0, Cd the one with the highest geoaccumulation. The enrichment factor fluctuated from 1.84 to 6.0. Both indices show the existence of anthropic contamination of agricultural soils in the Alto Balsas sub-basin.

INTRODUCCIÓN

Los suelos agrícolas y el agua constituyen la base fundamental para la producción de alimentos; sin embargo, por procesos naturales y antrópicos pueden acumular contaminantes que en altas concentraciones son peligrosos, entre ellos los metales y el As (Gu et al. 2014).

La acumulación de metales y As en el suelo puede ser permanente y, aun cuando la contaminación sea moderada, representa un peligro para la salud pública, debido a que estos elementos pueden llegar al manto freático o ser absorbidos por las plantas, afectando consecuentemente la calidad y seguridad de los alimentos (Kabata-Pendias 1995, Kabata-Pendias y Sadurski 2004, Muchuweti et al. 2006).

A consecuencia de diferentes actividades antrópicas se han encontrado altas concentraciones de Cd, Pb, Zn y Ni en suelos agrícolas, hortalizas y cereales que fueron irrigados con aguas residuales. Las descargas de la industria de la galvanoplastia, fabricación de baterías de plomo y productos farmacéuticos son las principales causas de este problema (Sridhara Chary et al. 2008, Singh et al. 2010, Hanif et al. 2016).

También Lu et al. (2012) y Rodríguez-Ortiz et al. (2014) mencionan que la contaminación de los suelos puede deberse a prácticas agrícolas, particularmente a la aplicación de fertilizantes fosfatados (fosfatos de amonio y superfosfatos triples) que poseen altas cantidades de Cd, así como Pb y As. De igual forma, el estiércol es considerado como una fuente importante de metales pesados tales como el Cu y Zn, los cuales son utilizados como aditivos en las dietas para aumentar la producción animal (McBride y Spiers 2001).

Los ríos Atoyac y Zahuapan, así como la presa Manuel Ávila Camacho (canal de Valsequillo) han recibido desde 1982 vertidos de la industria textil, petroquímica, automotriz, metalmecánica, química y de la construcción, lo que podría estar contribuyendo a la acumulación de metales pesados en los suelos agrícolas que son irrigados con estas aguas.

Al respecto, Méndez-García et al. (2000) reportaron 0.21 mg/L de Pb y 0.03 mg/L de Cd en agua y 4.22 mg/kg de Pb y 0.30 mg/kg de Cd en suelos. Y García-Nieto et al. (2011) obtuvieron valores de 0.95 mg/L de Pb y 0.94 mg/L de As en agua y de 127.7 mg/kg para As y 89.5 mg/kg para Pb en el caso de los suelos.

Por lo tanto, en este trabajo se determinó la concentración de Cd, Pb, Ni, Cu, Co, Cr, Zn y As en agua residual y suelos agrícolas, así como el índice de geoacumulación (Igeo) y el factor de enriquecimiento (FE), con el objetivo de estimar el grado de contaminación y el origen de los metales pesados y el As.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área de estudio

El área muestreada se localiza en la región centrosur del estado de Tlaxcala y al sureste del estado de Puebla, México. Pertenece a la región hidrológica número 18 y está situado entre los 19° 06' y 19° 40' latitud norte, 97° 58' y 98 ° 03 longitud oeste.

El sistema hidrológico en la sub cuenca se compone de los ríos Zahuapan y Atoyac. La fuente del Zahuapan se encuentra en la sierra de Tlaxco, al norte del estado de Tlaxcala, al que atraviesa de norte a sur. El río Atoyac se eleva en la cordillera de Toluca en las fronteras de los estados de México y Puebla, continúa hasta su confluencia con el río Zahuapan en el municipio de Xicohtzinco y desemboca en la presa de Valsequillo o Manuel Ávila Camacho, que almacena 405 000 000 m³ de agua.

Muestreo y tratamiento previo *Agua residual*

La presente investigación se realizó en dos épocas del año: verano (julio de 2014) y primavera (abril de 2015), ya que el uso de agua para riego es mayor en primavera, en contraste con la lluvia del verano, donde no se utiliza el riego.

Antes de la recolección de agua se realizaron diversos recorridos de campo con el objetivo de establecer los sitios que serían muestreados. Se tomó en cuenta la ubicación de vertederos de diferentes fuentes de contaminación, retornos de riego agrícola, y plantas de tratamiento, y se consideró que estuvieran directamente relacionados con los suelos irrigados donde se produce alfalfa y maíz, ambos utilizados en la producción animal.

Con base en lo anterior, se definieron cuatro zonas de muestreo representativas de la cuenca. En cada una se definieron cuatro sitios, muestreados por duplicado en las dos épocas del año, resultando un total de 64 muestras. Las áreas definidas se ubicaron de la siguiente manera: las zonas 1 y 2, Tepetitla de Lardizábal y Nativitas, respectivamente, ambas en el estado de Tlaxcala, corresponden al río Atoyac; la zona 1 recibe descargas del corredor industrial de San Martín Texmelucan y la zona 2 de la zona industrial de Huejotzingo y de una planta petroquímica, localizadas en el estado de Puebla. La zona 3 se ubicó en Santa Isabel Tetlatlahuca, Tlaxcala, en el río Zahuapan, que recibe las descargas domesticas e industriales del estado de Tlaxcala. Finalmente, la zona 4 correspondió al canal de Valsequillo, en Tecamachalco, Puebla (Fig. 1, Cuadro I).

El muestreo se realizó a una profundidad de 30 cm de la superficie del agua residual, con ayuda de un colector de agua de polipropileno. Se utilizaron frascos de polipropileno de boca ancha, previamente lavados con ácido nítrico (HNO₃ al 15 % v/v) y luego se enjuagaron tres veces con agua desionizada para eliminar el ácido residual.

Al momento del muestreo se determinó el pH del agua con ayuda de un potenciómetro Conductronic®. Subsecuentemente, se les añadió ácido nítrico (HNO₃) extrapuro en una proporción de 1 % v/v, para obtener un pH < 2.0 con el fin de preservarlas de acuerdo con la Norma Mexicana NMX-AA-051-SCFI-2016 (SEECO 2016). Luego fueron transportadas y mantenidas en refrigeración (4 °C) hasta su análisis.

Suelo

Por cada zona de muestreo de agua se formaron cuatro puntos de muestreo para suelo, un total de 16 sitios (**Fig. 1**, **Cuadro I**). Las muestras fueron recolectadas por triplicado a 0-30 cm de profundidad de acuerdo con la NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT 2002), considerando que en la capa superficial del suelo se encuentra una mayor acumulación de materia orgánica y ésta se ha relacionado con la retención de metales pesados en los suelos (Rattan et al. 2005, Esmaeili et al. 2014).

El muestreo de suelo se llevó a cabo al mismo tiempo que el muestreo de agua y en las mismas épocas del año. Para ello se utilizó una barrena manual de acero inoxidable. Se obtuvieron 10 submuestras en cada sitio, las cuales se mezclaron para formar una muestra compuesta de cada lugar y se colocaron en bolsas de polietileno negro (NOM-021-SEMAR-NAT-2000 [SEMARNAT 2002]).

El suelo se secó sobre papel y éste se colocó en una bandeja de plástico con una profundidad máxima de 2.5 cm a una temperatura no msyor a 35 °C y una humedad relativa de 30 a 70 % a la sombra durante ocho días. Con el fin retirar la humedad se realizó un tamizado de < 2 mm de diámetro y se guardó en bolsas de nylon. En el laboratorio se determinaron pH y conductividad eléctrica (CE) utilizando un equipo Conductronic®; además, se establecieron el contenido de materia orgánica (MO) y la textura. Todas estas variables se midieron de acuerdo con la NOM-021-SEMARNAT-2000 (SEMARNAT 2002).

Digestión de muestras

A las muestras de agua y suelo se les realizó digestión previa al análisis, con el objetivo de obtener una solución completa de los analitos y la descomposición total de la muestra evitando la pérdida o contaminación de ésta. Además, con ello se reducen las interferencias debidas a la presencia de materia orgánica ya que se convierten los metales a formas en las que se puedan analizar.



Fig. 1. Áreas de toma de muestras de aguas residuales y suelo agrícola ubicadas en la subcuenca del Alto Balsas en los estados de Tlaxcala y Puebla, México

CUADRO I.	COORDENADAS UTM DE LOS SITIOS DE MUESTREO DE AGUA RESIDUAL Y SUELOS AGRICOLA	١S
	EN LA SUBCUENCA DEL ALTO BALSAS EN LOS ESTADOS DE PUEBLA Y TLAXCALA, MÉXICO	

	Su	ielo	A	gua
	Zona	u 14 Q	Zona	14 Q
Zona	UTM Este	UTM Norte	UTM Este	UTM Norte
	561173.78	2132788.26	561104.00	2132276.93
1	563331.55	2134559.39	562840.62	2132798.24
1	563773.06	2133822.29	567384.35	2128962.58
	565484.05	2133945.47	569914.55	2123575.92
	572065.21	2123189.70	575916.22	2123962.66
2	571900.28	2122429.51	570946.20	2124524.29
2	573573.43	2121982.15	570360.06	2123088.90
	571251.41	2123091.54	572993.37	2121814.80
	574927.05	2126627.01	587022.03	2145794.29
2	576650.10	2122769.37	579027.61	2136876.45
3	574040.40	2125669.27	584649.01	2138503.63
	574968.25	2124837.57	573523.97	2126006.08
	628734.77	2088401.16	627969.05	2089624.04
4	628250.82	2089031.42	628677.19	2088859.13
4	627817.72	2086386.48	628671.41	2088864.20
	629805.84	2088101.78	630032.19	2088600.05

UTM: unidades transversales de Mercator; zona 14 Q: zona de la proyección universal transversal de Mercator

En este caso se utilizaron los métodos SW 846-3015 para agua y SW 846 3051 para suelos (US EPA 2007). En el caso del agua residual se utilizaron 45 mL y se le agregaron 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado. Para las muestras de suelo se pesaron 0.5 g y se les añadieron 10 mL de ácido nítrico (HNO₃). En ambos casos el ácido fue de alta pureza (65 % Suprapur, Merck, Alemania).

Las digestiones se realizaron con microondas (CEM-MarsX, CEM Corporation, EUA). Para el agua se utilizó una potencia de 1600 W, con una rampa 10 min, una presión de 350 psi, una temperatura de 170 °C y 0.0 min de intervalo. Las muestras se almacenaron en refrigeración hasta su análisis. Para el suelo también se utilizó una potencia de 1600 W, con una rampa de 5 min, una presión de 350 psi, una temperatura de 175 °C y un intervalo de 5 min. Una vez realizadas las digestiones se filtraron sobre papel Whatman grado 42 (GE Healthcare, UK), se diluyeron con 50 mL de agua desionizada y se refrigeraron hasta su análisis.

Determinación de metales pesados

La detección de metales pesados en agua y suelo se realizó mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/ SSA1-2004 (SEMARNAT 2007). Esta técnica es altamente confiable para la determinación de trazas tanto en agua como en suelos y la han utilizado muchos autores a nivel mundial (Hao et al. 2007, Kavcar et al. 2009, Rastmanesh et al. 2011, Soodan et al. 2014, Mukwaturi y Lin 2015). Para ello se utilizó un ICP-OES (Varian 730) que tiene un nebulizador Seaspray 143, 164 Ezylok y una cámara de pulverización Glass Spanction (Agilent Technologies, Australia), propiedad del laboratorio del Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (CUVyTT-BUAP).

La determinación de los metales se realizó a longitudes de onda de 214.439, 220.353, 231.648, 327.395, 238.892, 267.716, 213.857 y 188.980 para Cd, Pb, Ni, Cu, Co, Cr, Zn y As, respectivamente. Los niveles de precisión y exactitud (**Cuadro II**) se obtuvieron utilizando cinco blancos y diez repeticiones y con los resultados obtenidos se calcularon el porcentaje de recuperación, el coeficiente de determinación (R^2) y la desviación estándar relativa (% DER).

Los límites de detección (LOD) y los límites de cuantificación (LOQ) se calcularon con tres y 10 veces la desviación estándar del blanco, respectivamente. El control de calidad se realizó utilizando un estándar y una muestra de control cada 20 muestras analizadas. Todos los productos químicos empleados fueron de grado reactivo analítico.

Las soluciones se prepararon en 18.2 M Ω /cm de agua desionizada. Los patrones de calibración para cada metal se prepararon utilizando la solución ICP multielemento estándar XVI compuesta de 21 elementos en HNO₃ al 6 % supra puro, con una densidad de 1.032 g/cm³ y 20 °C (Merck KGaA, Alemania).

Índice de geoacumulación (Igeo)

Este índice, establecido por Muller (1969), sirve para evaluar cuantitativamente la contaminación del suelo a través de los valores presentes de metales frente a los valores de referencia. Este índice ha sido ampliamente utilizado por diferentes autores (Islam et al. 2015, Li et al. 2015, Wu et al. 2015) para establecer el grado de contaminación de los suelos.

Para la determinación de este índice fue utilizada la ecuación: Igeo = $\log 2$ (Cn/1.5 Bn), donde Cn es la concentración de metal en la muestra, Bn es el valor de fondo, 1.5 es el factor empleado para la detección de la mínima influencia antropogénica de los suelos,

CUADRO II. NIVELES DE PRECISIÓN Y EXACTITUD PARA ICP-OES UTILIZADOS PARA ANÁLISIS DE METALES EN MUESTRAS DE SUELO Y AGUA EN LA SUBCUENCA DEL ALTO BALSAS EN LOS ESTADOS DE PUEBLA Y TLAXCALA, MÉXICO

Metales y arsénico	Cd	Pb	Ni	Cu	Со	Cr	Zn	As
Recuperación (%) R ²	106	101	107 0.9998	99 0.9999	104	106 0.9998	103	104
(%) DER	12.59	14.54	15.23	4.58	19.28	3.19	1.66	16.84
LOD mg/L LOQ mg/L	0.001 0.004	0.008 0.03	0.006 0.02	0.002 0.007	0.002 0.008	0.001 0.002	0.003 0.009	0.01 0.03

ICP-OES: espectrómetro de emisión óptica de plasma con acoplamiento inductivo; R²: coeficiente de determinación; DER: desviación estándar relativa; LOD: límite de detección; LOQ: límite de cuantificación

Índ	ice de geoacumulación (Igeo)*	Factor de enr (FE	iquecimiento
0 Igeo ≤ 0	Sin contaminar		
$0 \le Igeo \le 1$	Sin contaminar – Moderado	1.5 FE <2	Deficiente
$1 \le \text{Igeo} \le 2$	Moderado	$2 \le FE < 5$	Moderado
$2 \le \text{Igeo} \le 3$	Moderado – Alto	$5 \le FE < 20$	Significativo
$3 \le \text{Igeo} \le 4$	Alto	$20 \le FE < 40$	Alto
$4 \le \text{Igeo} \le 5$	Alto – Extremo	$FE \ge 40$	Extremo
Igeo >5	Extremo		

CUADRO III. ÍNDICE DE GEOACUMULACIÓN (Igeo) Y FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO (FE) DE METALES EN SUELOS

*Muller 1969; **Sutherland 2000, Chen et al. 2015

los valores obtenidos determinan la contaminación de los suelos y para ello nos basamos en la tabla de valores de Muller (**Cuadro III**).

Factor de enriquecimiento (FE)

Una vez determinado el grado de contaminación de los suelos con metales pesados y As, es importante determinar si el origen de dicha contaminación es natural o antrópico (Loska et al. 2004, Lee et al. 2006). Valores de FE superiores a 1.5 son indicativos de la existencia de contaminación antrópica y su clasificación consiste en cinco categorías (**Cuadro III**; Sutherland 2000, Zhang y Liu 2002, Chen et al. 2015). Estos valores se obtienen mediante la siguiente ecuación:

$$FE = [C_n / C_{ref}]_{muestra} / [C_n / C_{ref}] \text{ valor de fondo}$$
(1)

donde C_n es la concentración del metal que se encuentra en el suelo (mg/kg) y C_{ref} es la concentración de un elemento de referencia (mg/kg). Este último debe poseer baja variabilidad y puede ser algún elemento relativamente común en la naturaleza, como Al, Fe o Mn (Turner y Simmonds 2006, Hao et al. 2007).

En esta investigación se eligió el Mn por ser uno de los elementos con mayor presencia en el suelo (Yongming et al. 2006, Meza-Figueroa et al. 2007). Para obtener el valor de referencia del Mn se tomaron muestras de suelo por triplicado en un sitio aledaño a las zonas de muestreo que nunca ha recibido riego de aguas residuales, obteniéndose un valor similar al promedio de Mn establecido por Mcbride (1994) en suelos a nivel mundial.

Análisis estadístico

Los valores obtenidos de cada metal y As para agua y suelo en las dos épocas del año y las cuatro zonas estudiadas, se ordenaron en un arreglo factorial y se analizaron con un diseño completamente al azar mediante el procedimiento modelo general lineal (GLM) del programa estadístico SAS (2011). Para la comparación de medias se utilizó la prueba de Tukey.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aguas residuales

Respecto al pH, no existieron diferencias significativas (p > 0.05) entre las zonas muestreadas ni las épocas del año, y se encontró un valor medio de 7.2 (\pm 0.1). La baja concentración de los metales y el As detectados en el agua residual pudo estar influenciada por el valor del pH obtenido. Esto se debe a que, cuando el pH tiende a la alcalinidad, los metales pueden precipitarse en el sedimento o ser absorbidos por otras partículas en suspensión, como indican Ríos-Arana et al. (2004), quienes reportaron un pH de 8 en las aguas del Río Grande en Texas.

Los valores de pH en aguas residuales detectados en este trabajo están dentro del intervalo de 6.5 a 8.5 considerado normal según criterios de calidad de agua para uso agrícola CE-CCA/001-89 (SEDUE 1989). Además, estas aguas reciben las descargas de aguas pluviales y superficiales, con lo que los metales podrían estar diluidos, tal como mencionan Singh et al. (2010).

El análisis realizado no mostró diferencias significativas (p > 0.05) con relación a la concentración de metales y As entre las dos estaciones de año. Esto podría deberse a que 2015 fue clasificado como un año de alta precipitación pluvial. De acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA 2016), marzo de 2015 contribuyó con 7.9 % a la hoja nacional de agua, equivalente a cuatro veces su contribución normal. En ese mes se produjo una precipitación de 125 mm, a diferencia de marzo de 2014, cuya precipitación fue de 25 mm. Dicha precipitación fue similar a la de julio de 2014 (150 mm).

Coulibaly et al. (2012) reportaron que en la estación lluviosa las concentraciones de Pb (2.40 mg/L) fueron menores que las encontradas en la estación seca (4.80 mg/L). Por su parte, Vázquez-Alarcón et al. (2001) y Nazeer et al. (2014) observaron que el agua en los meses previos a la estación lluviosa presentaba menores concentraciones de metales y que la concentración aumentaba después de la época lluviosa. Ambos reportes difieren de lo encontrado en este trabajo.

Al comparar las áreas muestreadas, se encontraron diferencias significativas (P < 0.05). Estas variaciones (**Cuadro IV**) muestran los límites máximos especificados por la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAT 1997), el Consejo Canadiense de Ministros de Medio Ambiente (CCME 1999) y el Boletín Oficial del Estado español BOE-A-2011-1139 (MMAMRM 2011).

En principio, se puede observar que, en orden descendente, la concentración de metales y arsénico fue la siguiente: Zn > Cu > Pb > Cr > Co > Ni > Cd> As. Los valores encontrados en este trabajo fueron inferiores a los estipulados por las dos normas mencionadas más arriba, y en el caso de los límites establecidos por la legislación española (BOE-A-2011-1139) solamente el Cu fue ligeramente inferior al detectado en esta investigación (**Cuadro IV**).

Dependiendo del origen de las aguas residuales utilizadas (**Cuadro IV**) se encontraron diferencias significativas (p < 0.05), siendo el río Atoyac (zona 1) donde se encontraron las mayores concentraciones de Pb y Ni. En ese mismo río (zona 2) se observaron mayores niveles de Cr. La zona 4 resultó ser la fuente de niveles más bajos de metales.

El resultado anterior puede ser resultado de que las zonas 1 y 2 reciben vertidos de la zona industrial de San Martín Texmelucan y Huejotzingo en el estado de Puebla. Las concentraciones más bajas en la zona 4 podrían deberse a que las aguas residuales de estos ríos confluyen en la presa de Valsequillo, de modo que podrían existir concentraciones de estos metales en las fracciones de sedimento suspendidas, como mencionan Vázquez-Alarcón et al. (2001).

Los niveles de metales encontrados están en un intervalo de valores determinados por el uso de aguas residuales, que son domésticas e industriales. Esto, de acuerdo con Ríos-Arana et al. (2004), Singh et al. (2010), Amin et al. (2013) y Nazeer et al. (2014), quienes reportaron amplios intervalos

MEXICC								
Aetales y arsénico Lona	Cd	Pb	Ni	Cu	Co	C	Zn	As
	0.003 ± 0.002^{ab}	0.035 ± 0.01^{a}	0.012 ± 0.008^{a}	0.025 ± 0.02^{a}	0.006 ± 0.004^{a}	0.012 ± 0.01^{ab}	0.07 ± 0.07^{a}	< 0.006
	0.004 ± 0.003^{a}	0.017 ± 0.004^{b}	0.007 ± 0.003^{b}	0.025 ± 0.008^{a}	0.003 ± 0.001^{a}	0.016 ± 0.007^{a}	0.02 ± 0.01^{a}	< 0.006
	0.002 ± 0.001^{ab}	0.012 ± 0.005^{b}	0.007 ± 0.005^{b}	0.024 ± 0.01^{a}	0.003 ± 0.001^{a}	$0.005 \pm 0.005^{\rm bc}$	0.03 ± 0.03^{a}	< 0.006
	< 0.001	0.009 ± 0.008^{b}	< 0.007	< 0.001	0.007 ± 0.002^{a}	0.002 ± 0.001^{c}	0.01 ± 0.03^{a}	< 0.006
IMX-001-ECOL-1996	0.2	0.5	2	4	·	1	10	0.2
CME (1999)	0.0051	0.2	0.02	0.2-1	0.05	0.0049	5	0.1
80E-A-2011-1139	0.015	0.072	0.02	0.022		0.05	0.2	0.05

CUADRO IV. METALES y As (mg/L) EN AGUAS DE LOS RÍOS ATOYAC, ZAHUAPAN Y CANAL DE VALSEQUILLO EN LOS ESTADOS DE PUEBLA Y TLAXCALA.

de concentraciones de Cd, Pb, Ni, Cu, Co, Cr y Zn (0.001-0.23, 0.01-1.0, 0.005-1.6, 0.003-1.6, 0.01-0.16, 0.004-1.6 y 0.009-1 mg/L, respectivamente.

Suelos

La disponibilidad de metales pesados presentes depende de características del suelo que influyen directamente en la adsorción de metales, como pH, contenido de MO y arcilla, siendo esta última generadora de un mayor intercambio catiónico. En este trabajo se obtuvieron valores de pH cercanos a 7.8 (± 0.4) y de CE de 0.2 ds/m (± 0.08) . La constitución de la textura fue proporcionalmente de 32.2 % (± 2) de arena, 33.4 % (± 4) de arcilla y 34.3 % (± 6) de limo, y los suelos se clasificaron como franco-arcillosos. Ninguna de estas variables fisicoquímicas mostró diferencias significativas (p > 0.05) entre zonas o estaciones del año.

La MO mostró diferencias significativas (p < 0.05) entre las zonas y fue estadísticamente más alta en las tres primeras, que promediaron 3.1 % (± 0.3), comparadas con la zona 4, donde se encontró un valor de 2.3 % (\pm 0.5). El valor de CE determinó que no son suelos salinos, según la clasificación de la norma oficial mexicana (NOM-021-SEMARNAT-2000) (SEMARNAT 2002).

El pH, que es ligeramente alcalino, influyó en la baja movilidad de los metales pesados del suelo, además de los factores climáticos y la textura arenosa, tal como ha citado Rastmanesh et al. (2011). Esto se debe a las reacciones hidrolíticas de sus cationes, lo cual produce poca solubilidad como afirmó Ramos-Gómez (2012).

Por otra parte, Naidu et al. (1997) mencionan que la actividad de los metales disminuye con el aumento del pH, por lo que se puede decir que el pH encontrado en este trabajo limita la disponibilidad y movilidad de los metales detectados.

El contenido de metales y As en las cuatro zonas (Cuadro V) evidenció diferencias significativas (p < 0.005) en el contenido de Ni y Cr, siendo las de la zona 4 menores que en el resto, las cuales presentaron contenidos similares entre sí. Además, al analizar por época del año, no se observaron diferencias significativas (p > 0.05) entre las zonas. Comparando las concentraciones de metales y As en el agua residual y el suelo, se pueden observar diferencias importantes (Fig. 2), ya que el tiempo de uso de las aguas residuales es un factor importante en la acumulación de los metales y As en los suelos agrícolas (Vázquez-Alarcón et al. 2001, Mapanda et al. 2005).

Cuando existe un aumento de MO en los suelos se generan complejos fuertes, los cuales se forman

Metales y arsénico Zona	Cd	Pb	Ni	Cu	Co	Cr	Zn	As
	1.16 ± 0.2^{a}	14.79 ± 1.2^{a}	15.40 ± 1.5^{ab}	12.19 ± 1.6^{a}	5.10 ± 0.2^{a}	19.04 ± 3.3^{ab}	25.33 ± 1.5^{a}	5.16 ± 1.1^{a}
7	1.15 ± 0.3^{a}	13.03 ± 4.8^{a}	14.70 ± 3.6^{ab}	11.24 ± 3.1^{a}	5.28 ± 1.3^{a}	17.35 ± 3.2^{ab}	20.72 ± 3.5^{a}	5.91 ± 2.2^{a}
ŝ	1.42 ± 0.5^{a}	17.67 ± 7.1^{a}	16.69 ± 4.6^{a}	$14.20 \pm 4.7^{\mathrm{a}}$	5.30 ± 2.2^{a}	20.25 ± 5.8^{a}	25.23 ± 4.9^{a}	5.70 ± 1.2^{a}
4	1.22 ± 0.2^{a}	13.60 ± 2.6^{a}	12.40 ± 2.0^{b}	14.62 ± 3.6^{a}	6.30 ± 0.8^{a}	14.37 ± 2.2^{b}	20.29 ± 3.4^{a}	4.51 ± 2.6^{a}

_
5
Ó
0
II.
0
Ś
e
Ť
É
\sim
JΓ
ď
ă
tá
S
Ű,
<u>,</u>
č
S
-15
S
<u>e</u>
Ъ
Ĥ
<u> </u>
1
as
ũ
0
N
re
H
e
5
<u> </u>
\mathcal{O}
VI
p ≤ (
(p ≤ C
as $(p \le 0)$
vas $(p \le 0)$
tivas $(p \le 0)$
sativas ($p \le 0$
ficativas ($p \le 0$
nificativas ($p \le 0$
gnificativas ($p \le 0$
significativas ($p \le 0$
s significativas ($p \le 0$
as significativas ($p \le 0$
cias significativas ($p \le 0$
ncias significativas ($p \le 0$
rencias significativas ($p \le 0$
erencias significativas ($p \le 0$
iferencias significativas ($p \le 0$
diferencias significativas ($p \le 0$
n diferencias significativas ($p \le 0$
tan diferencias significativas ($p \le 0$
intan diferencias significativas ($p \le 0$
sentan diferencias significativas ($p \le 0$
esentan diferencias significativas ($p \le 0$
presentan diferencias significativas ($p \le 0$
epresentan diferencias significativas ($p \le 0$
representan diferencias significativas ($p \le 0$
b) representan diferencias significativas ($p \le 0$
, b) representan diferencias significativas ($p \le 0$
(a, b) representan diferencias significativas ($p \le 0$
s (a, b) representan diferencias significativas ($p \le 0$
as (a, b) representan diferencias significativas ($p \le 0$
tras (a, b) representan diferencias significativas ($p \le 0$
letras (a, b) representan diferencias significativas ($p \le 0$
s letras (a, b) representan diferencias significativas ($p \le 0$
es letras (a, b) representan diferencias significativas ($p \le 0$
ntes letras (a, b) representan diferencias significativas ($p \le 0$
entes letras (a, b) representan diferencias significativas ($p \le 0$
erentes letras (a, b) representan diferencias significativas ($p \le 0$



Fig. 2. Concentración y contenido promedio de metales pesados en aguas residuales y suelo agrícola en la subcuenca del Alto Balsas, en los estados de Puebla y Tlaxcala, México. Los datos son medias y la línea vertical representa una diferencia significativa (Tukey, $\alpha = 0.05$)

cuando los metales se unen a diferentes ligandos orgánicos e inorgánicos, desempeñando un importante papel en la agregación y coagulación de la MO y coloides minerales (Fijałkowski et al. 2012). Este mecanismo incrementa la toxicidad de los metales al formar complejos organometálicos, con lo cual se facilita su solubilidad, disponibilidad y dispersión (Schmitt y Sticher 1991).

Al respecto, Xu et al. (2010) y Martin y Kaplan (1998) informaron que la retención de metales en mayor proporción se debe a que la MO se acumula hasta un 53 % en el horizonte superior del suelo, así como a la capacidad de intercambio catiónico. Asimismo, Cai et al. (2012) reportaron valores de MO promedio de 3.4 % en suelos agrícolas irrigados con aguas industriales en China con un contenido de Cu, Zn, Ni, Cr, Pb, Cd, y As de 16.7, 57.2, 14.9, 27.6, 40.7, 0.10, 10.2 mg/kg, respectivamente, siendo superiores los valores de Pb, Cu y As e inferiores los de Cd, Cr y Zn en comparación con los detectados es este trabajo.

En este sentido, Rattan et al. (2005) reportaron que suelos irrigados con aguas residuales durante 40 años mostraron en la capa superficial del suelo (0-30 cm) una acumulación de MO de 18.6 g/kg, valor superior al encontrado en este trabajo. Además, obtuvieron valores de Cd, Pb, Zn, Cu y Cr de 0.15, 26, 72, 27 y 70 mg/kg, respectivamente, en los que sólo el Cd fue inferior a los valores encontrados en este trabajo.

Rodríguez-Martín et al. (2006) obtuvieron valores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn de 0.4, 20, 17, 20, 17 y 17 mg/kg, respectivamente, en el suelo en un área de alta industrialización en la cuenca del Ebro en España,

con un pH de 8 y MO de 2.2 %, donde el Pb, Cu y Zn tenían origen antrópico y el Cd y Zn fueron inferiores a los encontrados en este estudio.

En México, Siebe (1994) reportó la presencia de Pb, Cd, Zn, Cu y Cr en suelos agrícolas irrigados durante 80 años con aguas residuales en el estado de Hidalgo, cuyas concentraciones fueron de 24, 0.57, 77, 20 y 52 mg/kg, respectivamente, y donde sólo el valor de Cd fue menor al detectado en esta investigación.

También, Mireles et al. (2004) realizaron un estudio en el estado de Hidalgo, México, en suelos regados durante 50 y 100 años, y encontraron niveles potencialmente peligrosos de Cr, Co y Cu de 90, 70 y 40 mg/kg, respectivamente, superiores a los niveles encontrados en este estudio (**Cuadro IV**).

En Grecia, Kelepertzis (2014) determinó que la acumulación de metales en los suelos fue causada por la aplicación de fungicidas y pesticidas a base de Cu y fertilizantes fosfatados, y estableció que el contenido de Cu, Pb, Zn, Ni, Co, As, Cd y Cr fue de 65, 20, 73, 120, 20, 7, 0.45 y 72 mg/kg, respectivamente. Lo mismo podría suceder en la zona 4 respecto a los elementos que no están presentes en las aguas residuales, pero sí en el suelo analizado.

Índice de geoacumulación (Igeo)

El Igeo encontrado fue de moderado a alto (**Fig. 3**), lo cual demuestra que los suelos en las cuatro zonas tenían un nivel de contaminación bajo para Cr, Cu, Co, Pb, Ni y As, pero los valores de Cd y Zn fueron mayores a 1, lo cual indica contaminación moderada.

Los valores de Igeo por zona (**Fig. 3**) indican que para Cd hubo una diferencia significativa (p < 0.05), lo cual demuestra que en las zonas 1, 2 y 4 los suelos están moderadamente contaminados. Se considera que la zona 3 (irrigada con agua del río Zahuapan) está de moderada a altamente contaminada.

Las variaciones en los valores encontrados para Igeo podrían deberse a factores como el pH, el clima, lixiviación, absorción en plantas, erosión o deflación, factores que permiten la reducción del nivel de estos contaminantes (Kabata-Pendias 1995, Kabata-Pendias y Sadurski 2004).

Los valores de Igeo encontrados en este trabajo concuerdan con lo reportado por Qing et al. (2015), quienes determinaron un grado moderado de contaminación con Cd (2.3). En los casos de Cr, Zn, Cu, Ni y Pb el Igeo mostro contaminación baja a moderada en suelos de una zona industrial en el noreste de China (0.26, 0.69, 0.39, 0.12 y 0.29, respectivamente).

Li et al. (2014) realizaron un trabajo en suelos cercanos a minas en China y encontraron valores



Fig. 3. Índice de geoacumulación y factor de enriquecimiento de metales pesados en suelos agrícolas irrigados con aguas residuales en la subcuenca del Alto Balsas en los estados de Puebla y Tlaxcala, México. Los datos son medias y la línea vertical representa una diferencia significativa (Tukey, $\alpha = 0.05$)

de Igeo para Cd de 4, lo que significa que los suelos están muy contaminados. Para el caso de Cu, Pb y Zn encontraron valores inferiores a 3, lo que representa contaminación moderada, y no hubo contaminación con As. Estos valores fueron superiores a los de este trabajo.

Por otra parte, Chen et al. (2015) demostraron que los suelos de China están moderadamente contaminados por Cd, ya que encontraron valores superiores a 1, lo que coincide con lo determinado en este trabajo.

En México, del Águila-Juárez et al. (2005) reportaron valores para Cr y Cd superiores a 1, lo que muestra la presencia de contaminación moderada en los suelos de la cuenca del río Lerma. Esto concuerda con la presente investigación en el caso del Cd. Respecto del Pb y el Ni, estos autores reportaron valores superiores a 5, lo cual denota contaminación extrema y difiere de lo encontrado en este estudio.

Factor de enriquecimiento (FE)

Los metales con el FE más alto en orden descendente fueron: Pb > Cu > Zn > Co > Ni > Cr > Cd > As. Los valores encontrados para esta variable determinaron que la contaminación provenía de una fuente diferente a la de la roca madre (**Fig. 3**).

Hubo una diferencia (p < 0.05) entre zonas para Ni, Cr y Zn. Las zonas 1, 2 y 3 tuvieron una FE mayor que la 4, aunque la FE en esta última fue moderada. Sólo para Pb se encontró una FE significativa en las zonas 1 y 3, al igual que para Zn en la zona 1. En el caso de As, fue inferior sólo en la zona 4, y se consideró deficiente. Por otro lado, el FE entre estaciones mostró diferencias significativas (p < 0.05) para Co y Pb, resultando valores más altos en verano (4.7 y 6.0, respectivamente) respecto a la primavera (3.7 y 4.6, respectivamente). Dichos valores de FE corresponden a una clasificación moderada, siendo la diferencia significativa sólo para PB en verano.

Por lo tanto, la contaminación detectada en las cuatro zonas podría indicar la presencia de factores antrópicos, puesto que los valores de FE varían de 1.5 a 6 (Zhang y Liu 2002, Chen et al. 2015) (**Fig. 3**), lo que puede deberse a que en la subcuenca se vierten desechos de la industria textil, automotriz, química, de resinas, de plásticos, metalúrgica, papelera y petroquímica.

Al evaluar el FE en China, Tang et al. (2014) reportaron valores de Cd, Pb y Zn de 4.8, 2.5 y 2.7, respectivamente, en zonas irrigadas con aguas de la cuenca agrícola del valle del lago Chao. Estos valores, similares a los encontrados en este trabajo, demuestran el origen antrópico de los metales.

Por lo anterior se puede inferir que los suelos agrícolas de la subcuenca del Alto Balsas están contaminados con metales y As de origen antrópico. Se puede decir entonces que la determinación del FE es importante, porque ayuda a diferenciar entre elementos procedentes de actividades humanas y los de origen natural y de esta manera establecer el grado de influencia antrópica de los metales (Lu et al. 2014). En consecuencia, se pueden tomar medidas encaminadas a la remediación de suelos y al tratamiento de aguas residuales.

CONCLUSIONES

La concentración de Cd, Pb, Ni, Cu, Co, Cr, Zn y As en aguas residuales de la subcuenca del Alto Balsas en Tlaxcala y Puebla está por debajo de los límites permitidos por la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996 (SEMARNAT 1997) y la normativa canadiense (CCME 1999), y en el caso de la legislación española (BOE-A-2011-1139) sólo el Cu rebasó los límites establecidos (MMAMRM 2011).

La existencia de mayor contenido de metales en el suelo agrícola pudo deberse al tiempo de uso de estas aguas para irrigar. El contenido de metales y As en el suelo demuestra una acumulación importante, sustentada con los valores del Igeo que indican la existencia de contaminación, particularmente de Cd y Zn, metales que están vinculados a las actividades tanto agropecuarias como industriales. Asimismo, el factor de enriquecimiento indica que los metales y As presentes en los suelos agrícolas de las cuatro zonas analizadas son de origen antrópico.

Es importante que las autoridades encargadas del medio ambiente y la salud a nivel estatal, municipal y federal, apoyadas por los diferentes centros de investigación existentes en los estados de Puebla y Tlaxcala, implementen programas de control de los vertidos industriales; asimismo, deben establecer programas de tratamiento de las aguas residuales utilizadas en la agricultura y para la remediación de los suelos, todo ello encaminado a evitar el peligro que la contaminación de estos medios representa para la población en general.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Asociación Universitaria Iberoamericana de Posgrado (AUIP), a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y al Colegio de Postgraduados, Campus Puebla por el apoyo para la realización de esta investigación.

REFERENCIAS

Amin N.U., Hussain A., Alamzeb S. y Begum S. (2013). Accumulation of heavy metals in edible parts of vegetables irrigated with waste water and their daily intake to adults and children, District Mardan, Pakistan. Food Chem. 136 (3-4), 1515-523.

DOI: 10.1016/j.foodchem.2012.09.058

- Cai L., Xu Z., Ren M., Guo Q., Hu X., Hu G., Wan H. y Peng P. (2012). Source identification of eight hazardous heavy metals in agricultural soils of Huizhou, Guangdong Province, China. Ecotoxicol. Environ. Saf. 78, 2-8. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2011.07.004
- CCME (1999). Canadian Environmental Quality Guidelines [en línea]. http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index. html#void 10/09/2016

- Chen H., Teng Y., Lu S., Wang Y. y Wang J. (2015). Contamination features and health risk of soil heavy metals in China. Sci. Total Environ. 512-513, 143-153. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.01.025
- CONAGUA (2016). Resúmenes mensuales de temperatura y lluvias. Comisión Nacional del Agua, México [en línea]. http://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/ temperaturas-y-lluvias/resumenes-mensuales-detemperaturas-y-lluvias 12/10/2016
- Coulibaly S., Atse B.C., Koffi K.M., Sylla S., Konan K.J. y Kouassi N.J. (2012). Seasonal accumulations of some heavy metal in water, sediment and tissues of black-chinned tilapia Sarotherodon melanotheron from Biétri Bay in Ebrié Lagoon, Ivory Coast. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 88 (4), 57-6. DOI: 10.1007/s00128-012-0522-1
- Del Águila-Juárez P., Lugo-de la Fuente J. y Vaca-Paulín R. (2005). Determinación de factores de enriquecimiento y geoacumulación de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, y Zn en suelos de la cuenca alta del río Lerma. Ciencia Ergo Sum 12 (2), 155-161.
- Esmaeili A., Moore F., Keshavarzi B., Jaafarzadeh N. y Kermani M. (2014). A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran. Catena 121, 88-98. DOI: 10.1016/j.catena.2014.05.003
- Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A. y Placek A. (2012). The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soils. Iiernżynia i Ochrona Środowiska 15 (1), 81-92.
- García-Nieto E., Carrizales-Yáñez L., Juárez-Santacruz L., García-Gallegos E., Hernández-Acosta E., Briones-Corona E. y Vázquez-Cuecuecha O.G. (2011). Plomo y arsénico en la subcuenca del Alto Atoyac en Tlaxcala, México. Rev. Chapingo Ser. Cie. 17 (1), 7-17. DOI: 10.5154/r.rchscfa.2010.06.040
- Gu Y.G., Li Q.S., Fang J.H., He B.Y., Fu H.B. y Tong Z.J. (2014). Identification of heavy metal sources in the reclaimed farmland soils of the Pearl River estuary in China using a multivariate geostatistical approach. Ecotoxicol. Environ. Saf. 105 (1), 7-12. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2014.04.003
- Hanif N., Eqani S.A.M.A.S., Ali S.M., Cincinelli A., Ali N., Katsoyiannis I.A., Tanveer Z.I. y Bokhari H. (2016). Geo-accumulation and enrichment of trace metals in sediments and their associated risks in the Chenab River, Pakistan. J. Geochem. Explor. 165, 62-70.

DOI: 10.1016/j.gexplo.2016.02.006

Hao Y., Guo Z., Yang Z., Fang M. y Feng J. (2007). Seasonal variations and sources of various elements in the atmospheric aerosols in Qingdao, China. Atmos. Res. 85 (1), 27-37. DOI: 10.1016/j.atmosres.2006.11.001

- Islam S., Ahmed K., Habibullah-Al-Mamun M. y Masunaga S. (2015). Potential ecological risk of hazardous elements in different land-use urban soils of Bangladesh. Sci. Total Environ. 512-513, 94-102. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.100
- Kabata-Pendias A. (1995). Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils. En: Heavy metals (Förstner U., Salomons W. y Mader P., Eds.). Springer, Berlin, Heidelberg (Environmental Science). DOI: 10.1007/978-3-642-79316-5 1
- Kabata-pendias A. y Sadurski W. (2004). Trace elements and compounds in soil. En: Elements and their compounds in the environment, vol. 1 (Merian E., Anke M., Ihnat M. y Stoeppler M., Eds.). Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, 1773. DOI: 10.1002/9783527619634.ch5
- Kavcar P., Sofuoglu A. y Sofuoglu S.C. (2009). A health risk assessment for exposure to trace metals via drinking water ingestion pathway. Int. J. Hyg. Environ. Health 212, 216-227.

DOI: 10.1016/j.ijheh.2008.05.002

- Kelepertzis E. (2014). Accumulation of heavy metals in agricultural soils of Mediterranean: Insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. Geoderma 221-222, 82-90. DOI:10.1016/j.geoderma.2014.01.007
- Lee C.S.L., Li X., Shi W., Cheung S.C.N. y Thornton I. (2006). Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. Sci. Total Environ. 356 (1-3), 45-61. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.03.024
- Li Y., Zhang H., Tu C., Song F. y Luo Y. (2015). Occurrence of red clay horizon in soil profiles of the Yellow River Delta: Implications for accumulation of heavy metals. J. Geochem. Explor. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.11.006
- Li Z., Ma Z., van der Kuijp T.J., Yuan Z. y Huang L. (2014). A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. Sci. Total Environ. 468-469, 843-853.

DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.08.090

Loska K., Wiechulła D. y Korus I. (2004). Metal contamination of farming soils affected by industry. Environ. Int. 30 (2), 159-165.

DOI: 10.1016/S0160-4120(03)00157-0

- Lu A., Wang J., Qin X., Wang K., Han P. y Zhang S. (2012). Multivariate and geostatistical analyses of the spatial distribution and origin of heavy metals in the agricultural soils in Shunyi, Beijing, China. Sci. Total Environ. 425, 66-74. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.03.003
- Lu X., Zhang X., Li L.Y. y Chen H. (2014). Assessment of metals pollution and health risk in dust from nursery schools in Xi'an, China. Environ. Res. 128, 27-34. DOI: 10.1016/j.envres.2013.11.007

Mapanda F., Mangwayana E.N., Nyamangara J. y Giller K.E. (2005). The effect of long-term irrigation using wastewater on heavy metal contents of soils under vegetables in Harare, Zimbabwe. Agric. Ecosyst. Environ. 107, 151-165.

DOI: 10.1016/j.agee.2004.11.005

Martin H.W. y Kaplan D.I. (1998). Temporal changes in cadmium, thallium, and vanadium mobility in soil and phytoavailability under field conditions. Water Air Soil Pollut. 101, 399-410.

DOI: 10.1023/A: 1004906313547

- McBride M.B. (1994). Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, Nueva York, EUA, 406 pp.
- McBride M.B. y Spiers G. (2001). Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. Commun. Soil Sci. Plan. 32 (1-2), 139-56. DOI: 10.1081/CSS-100102999
- Méndez-García T., Rodríguez D.L. y Palacios M.S. (2000). Impacto del riego con aguas contaminadas, evaluado a través de la presencia de metales pesados en suelos. Terra 18 (4), 277- 288.
- Meza-Figueroa D., de la O-Villanueva M. y de la Parra M.L. (2007). Heavy metal distribution in dust from elementary schools in Hermosillo, Sonora, Mexico. Atmos. Environ. 41 (2), 276-288.

DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.08.034

- Mireles A., Solís C., Andrade E., Lagunas-Solar M., Piña C. y Flocchini R.G. (2004). Heavy metal accumulation in plants and soil irrigated with wastewater from Mexico City. Nucl. Instrum. Meth. B 219-220, 187-190. DOI: 10.1016/j.nimb.2004.01.051
- MMAMRM (2011). BOE-A-2011-1139. Normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas. Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino de España. Diario Oficial Boletín Oficial del Estado, 23 de enero.
- Muller G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. GeoJournal 2. 108-118.
- Naidu R., Kookana R.S., Sumner M.E., Harter R.D. y Tiller K.G. (1997). Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. J. Environ. Qual. 26, 602-617.

DOI: 10.2134/jeq1997.00472425002600030004x

- Nazeer S., Hashmi M.Z. y Malik R.N. (2014). Heavy metals distribution, risk assessment and water quality characterization by water quality index of the River Soan, Pakistan. Ecol. Indic. 43, 262-270. DOI: 10.1016/j.ecolind.2014.03.010
- Qing X., Yutong Z. y Shenggao L. (2015). Assessment of heavy metal pollution and human health risk in urban soils of steel industrial city (Anshan), Liaoning, Northeast China. Ecotoxicol. Environ. Saf. 120, 377-385. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2015.06.019

- Ramos-Gómez M., Avelar J., Medel-Reyes A., Yamamoto L., Godínez L., Ramírez M., Guerra R. y Rodríguez F. (2012). Movilidad de metales en jales procedentes del distrito minero de Guanajuato, México. Rev. Int. Contam. Ambie. 28 (1), 49-59.
- Rastmanesh F., Moore F. y Kharrati K. (2011). Heavy metal enrichment of soil in Sarcheshmeh copper complex, Kerman, Iran. Environ. Earth Sci. 62, 329-336. DOI: 10.1007/s12665-010-0526-2
- Rattan R.K., Datta S.P., Chhonkar P.K., Suribabu K. y Singh A.K. (2005). Long-term impact of irrigation with sewage effluents on heavy metal content in soils, crops and groundwater a case study. Agric. Ecosyst. Environ. 109, 310-322. DOI: 10.1016/j.agee.2005.02.025
- Ríos-Arana J.V., Walsh E.J. y Gardea-Torresdey J.L. (2004). Assessment of arsenic and heavy metal concentrations in water and sediments of the Río Grande at El Paso-Juárez metroplex region. Environ. Int. 29 (7), 957-971. DOI: 10.1016/S0160-4120(03)00080-1
- Rodríguez-Martín J.A., Arias M.L. y Grau Corbí J.M. (2006). Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain). Application of the multivariate geoestatistical methods to study spatial variations. Environ. Pollut. 144, 1001-1012.

DOI: 10.1016/j.envpol.2006.01.045

- Rodríguez-Ortiz C.J., Alcalá Jáuregui J.A., Hernández-Montoya A., Rodríguez-Fuentes H., Ruiz-Espinoza F.H., García-Hernández J.L. y Díaz-Flores P.E. (2014). Elementos traza en fertilizantes y abonos utilizados en agricultura orgánica y convencional. Rev. Mex. Cienc. Agr. 5 (4), 695-701. DOI: 10.29312/remexca.v5i4.931
- SAS (2011). SAS/STAT[®] 9.3 user's guide. SAS Institute, Cary, NC, EUA, 8621 pp.
- Schmitt H.W. y Sticher H. (1991). Heavy metal compounds in soil. En: Metals and their compounds in the environment (Merian E. y Clarkson T.W., Eds.). VCH, Weinheim, Alemania, 311-326.
- SEDUE (1989). Acuerdo CE-CCA-001/89. Criterios ecológicos de calidad del agua. Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología. Diario Oficial de la Federación, 13 de diciembre.
- SEECO (2016). Norma Mexicana NMX-AA-051-SC-FI-2016. Método de espectrofotometría de absorción atómica por medio de atomización por flama, horno de grafito, generador de hidruros y vapor frío para la medición de metales disueltos, totales, suspendidos y extractables en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas. Secretaría de Economía. Diario Oficial de la Federación, 7 de diciembre.
- SEMARNAT (1997). Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Secretaría de Medio

Ambiente, Recursos Naturales y Pesca. Diario Oficial de la Federación, 24 de diciembre.

- SEMARNAT (2002). Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. Especificaciones de la fertilidad, salinidad y clasificación de suelos estudio, toma de muestras y análisis. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación, 31 de diciembre.
- SEMARNAT (2007). Norma Oficial Mexicana NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004. Criterios para determinar las concentraciones de remediación de suelos contaminados por arsénico, bario, berilio, cadmio, cromo hexavalente, mercurio, níquel, plata, plomo, selenio, talio y/o vanadio. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Diario Oficial de la Federación, 2 de marzo.
- Siebe C. (1994). Acumulación y disponibilidad de metales pesados en suelos regados con aguas residuales en el distrito de riego 03, Tula, Hidalgo, México. Rev. Int. Contam. Ambie. 10 (1), 15-21.
- Singh A., Sharma R.K., Agrawal M. y Marshall F.M. (2010). Risk assessment of heavy metal toxicity through contaminated vegetables from waste water irrigated area of Varanasi, India. Trop. Ecol. 51 (2S), 375-387.

DOI: 10.1016/j.fct.2009.11.041

- Soodan R.K., Pakade Y.B., Nagpal A. y Katnoria J.K. (2014). Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review. Talanta 125C, 405-410. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.02.033
- Sridhara Chary N., Kamala C.T. y Raj D.S. (2008). Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. Ecotoxicol. Environ. Saf. 69 (3), 513-524. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2007.04.013
- Sutherland R.A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. Environ. Geol. 39 (6), 611-27. DOI: 10.1007/s002540050473
- Tang W., Ao L., Zhang H. y Shan B. (2014). Accumulation and risk of heavy metals in relation to agricultural intensification in the river sediments of agricultural regions. Environ. Earth Sci. 71, 3945-3951. DOI: 10.1007/s12665-013-2779-z
- Turner A. y Simmonds L. (2006). Elemental concentrations and metal bioaccessibility in UK household dust. Sci. Total Environ. 371 (1-3), 74-81. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2006.08.011
- US EPA (2007). SW-846 Test method 3051A: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. United States Environmental Protection Agency [en línea]. https://www.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-3051a-microwave-assisted-acid-digestion-sediments-sludges-soils-and-oils 03/07/2017.

- Vázquez-Alarcón A., Justin-Cajuste L., Siebe-Grabach C., Alcántar-González G. y de la Isla-Bauer M.D.L. (2001). Cadmio, níquel y plomo en agua residual, suelo y cultivos en el valle del Mezquital, Hidalgo, México. Agrociencia México 35 (3), 267-274.
- Wu S., Peng S., Zhang X., Wu D., Luo W., Zhang T. y Wu L. (2015). Levels and health risk assessments of heavy metals in urban soils in Dongguan, China. J. Geochem. Explor. 148, 71-78. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.08.009
- Xu J., Wu L., Chang A.C. y Zhang Y. (2010). Impact of long-term reclaimed wastewater irrigation on agricultural soils: A preliminary assessment. J. Hazard. Mater. 183, 780-786. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.07.094
- Yongming H., Peixuan D., Junji C. y Posmentier E.S. (2006). Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. Sci. Total Environ. 355 (1-3), 176-186.

DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.02.026

Zhang J. y Liu C.L. (2002). Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – Weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. Estuar. Coast. Shelf Sci. 54 (6), 1051-1070. DOI: 10.1006/ecss.2001.0879