UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIHUAHUA

FACULTAD DE ZOOTECNIA Y ECOLOGÍA

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO



DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA Y NUTRIENTES EN LA INTERACCIÓN AGUA-SUELO-ÁRBOL DE NOGAL (Carya illinoinensis)

POR:

M.C. ANGÉLICA CERVANTES TREJO

TESIS PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN PHILOSOPHIA

CHIHUAHUA, CHIH., MÉXICO

JULIO DE 2018



Distribución de elementos traza y nutrientes en la interacción agua-suelo-árbol de nogal (*Carya Illinoinensis*). Tesis presentada por Angélica Cervantes Trejo como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Philosophia, ha sido aprobada y aceptada por:

Ph. D. Carlos Ortega Ochoa

Director de la Facultad de Zootecnia y Ecología

Ph. D. Felipe Rodriguez Almeida

Encargado del Despacho de la Secretario de Investigación y Posgrado

D. Ph. Agustín Corral Luna

Coordinador Académico de Posgrado

Dra. Marusia Rentería Villalobos

Presidente

31 de Agosto de 2018

Fecha

Comité:

Dra. Marusia Rentería Villalobos Dr. Eduardo Santellano Estrada Ph. D. Federico Villarreal Guerrero Dra. Leonor Cortés Palacios D. Ph. Carmelo Pinedo Álvarez

© Derechos Reservados
ANGÉLICA CERVANTES TREJO
DIRECCIÓN: PERIFÉRICO FRANCISCO R.
ALMADA KM. 1, CHIHUAHUA, CHIH.,
MÉXICO C.P. 31453
JULIO 2018

DEDICATORIA

Dedico esta tesis a mi querido esposo Adrián y a mis pequeños hijos Emilio y Patricio.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a Dios por permitirme realizar este proyecto.

A mi maravilloso esposo Adrián, gracias por tu amor y apoyo incondicional, es difícil agradecerte en solo unas líneas. A mis pequeños hijos Emilio y Patricio, gracias por enseñarme lo que realmente es importante en la vida. Ustedes tres son mi principal motivo de superación.

A mi mamá, gracias por creer en mí y apoyarme siempre en cada proyecto que emprendo. Siempre he sabido, que cuando necesito palabras de aliento, solo tengo que acudir a ti.

A mi papá, gracias por el cariño incondicional y también por creer en mi.

A mis suegros, gracias porque durante el tiempo de mis estudios, cuidaron amorosamente de mis pequeños hijos, siempre he sabido que mis hijos con ustedes están en las mejores manos.

A mis amigas Sandra Bustillos, Elizabeth Díaz y Heidi Molina gracias por sus sugerencias/comentarios y apoyo en la realización del análisis químico y sobre todo por su amistad.

A Rafael Escobedo del laboratorio de Parámetros Ambientales, gracias por todo el apoyo en la digestión de mis muestras y por recibirme siempre de tan buen ánimo.

A Silvia Miranda del laboratorio de Análisis Químico de CIMAV, gracias por su ayuda en el análisis de laboratorio.

A Obed Gutiérrez, Andrea Corrales, Alma Gaytán y Carmen Leyva por su valiosa ayuda en el muestreo.

A Víctor Aguilar y Concepción Morales por su colaboración y apoyo en el diseño de los mapas de la zona de estudio.

A mi asesora, Dra. Marusia Rentería gracias por aceptar ser mi directora de tesis, por la confianza y el apoyo brindado.

A los doctores Eduardo Santellano, Leonor Cortés, Federico Villarreal y Carmelo Pinedo, gracias por sus sugerencias y por colaborar en este trabajo doctoral.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por la beca otorgada para la realización de este proyecto.

CURRICULUM VITAE

La autora nació el 10 de abril de 1986 en la ciudad de Chihuahua, Chih, México.

Agosto 2004 – Octubre 2009 Estudios de Licenciatura en el Instituto

Tecnológico de Chihuahua. Cd. Chihuahua,

Chih. Obteniendo el título de Ingeniero

Químico.

Marzo 2010 - Mayo 2012 Estudios de Maestría en Ciencia y Tecnología

Ambiental, en el Centro de Investigación en

Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua,

Chih. México y estudios de Máster Oficial en

Ciencia y Tecnología Química, en la

Universidad de las Islas Baleares. Palma de

Mallorca, España.

Abril 2013 - Diciembre 2013 Analista de Química Analítica, Servicio

Geológico Mexicano, SGM. Chihuahua,

México.

Agosto 2014 a la fecha Estudios de Doctorado en Recursos Naturales

en la Facultad de Zootecnia y Ecología, de la

Universidad Autónoma de Chihuahua.

vi

RESUMEN

DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS TRAZA Y NUTRIENTES EN LA INTERACCIÓN AGUA-SUELO-ÁRBOL DE NOGAL (*Carya illinoinensis*)

POR:

M.C. ANGÉLICA CERVANTES TREJO

Doctor in Philosophia

Secretaría de Investigación y Posgrado

Facultad de Zootecnia y Ecología

Universidad Autónoma de Chihuahua

Presidente:

Dra. Marusia Rentería Villalobos

La presencia de elementos traza en alimentos es una tarea importante para diversas áreas de la ciencia. Actualmente, en el Estado de Chihuahua la especie *Carya illinoinensis*, es de gran importancia económica, por el fruto y como recurso maderable. Los objetivos de este trabajo fueron evaluar la traslocación de elementos en un sistema de producción de nogal, incorporando la interacción agua-suelo-árbol mediante: i) determinación de la distribución de nutrientes escenciales y elementos traza mediante coeficientes de distribución

(suelo-agua) y factores de transferencia (suelo-árbol), ii) determinación de posibles congeneres químicos, para evaluar las vías de transferencia de elementos traza al árbol de nogal, iii) estimación del riesgo a la salud debido a la ingesta de nuez pecanera, mediante el cálculo del cociente de riesgo de cada elemento analizado en la interacción agua de riego-suelo-árbol de nogal de la especie Carya illinoinensis. La investigación se realizó en 5 huertas nogaleras del municipio de Aldama en el Estado de Chihuahua, México. El muestreo se realizó en octubre de 2015, previo a la cosecha de nuez pecanera. En cada huerta se tomaron muestras de aqua de riego, suelo, hojas y nuez de nogal para llevar a cabo el análisis químico y estadístico. Las concentraciones de los elementos traza As, Cr y Pb en agua de riego mostraron valores por encima de los límites de la legislación mexicana. A su vez, en la nuez pecanera se encontraron valores de Cr hasta 10 veces por encima del valor de referencia establecido por la FAO/WHO. Por otra parte, los valores obtenidos de cociente de riesgo en nuez pecanera mostraron un valor de Sb que representa un riesgo potencial a la salud humana. En las muestras de hojas de nogal el As, Cr y Pb mostraron valores más altos que otros estudios reportados en la literatura de elementos tóxicos en plantas. Esto indica una posible tendencia a hiperacumular dichos elementos traza en el nogal. Los valores obtenidos de factor de transferencia de las interacciones agua-suelo-árbol, al compararse con las propiedades químicas, radio iónico y estados de oxidación, mostraron la posible competencia entre congéneres químicos. Así, la planta absorbe Pb⁺² en vez de Ca⁺², Cr⁺³ en lugar del P⁺³ y Cr⁺³ en vez de Fe⁺³. Por otra parte, el análisis Cluster indicó una agrupación de las huertas El Edén y Viña Grande (árboles de mayor edad), así como en Laureles y Santa Lucía. Lo anterior se debe a la similitud química del suelo y el agua de las huertas analizadas. Por último, se observó una correlación linealmente positiva en la absorción de As en hojas, con la edad del árbol de nogal. Con lo aquí encontrado, se sugiere a la autoridad mexicana competente establecer una legislación con límites permisibles de elementos traza en frutas y vegetales, que permitan implementar estrategias para minimizar los riesgos a la salud.

ABSTRACT

DISTRIBUTION OF TRACE AND ESSENCIAL ELEMENTS IN THE WATER-SOIL -PECAN TREE (Carya illinoinensis) SYSTEM

BY: MSc ANGÉLICA CERVANTES TREJO

The presence of trace elements in food is an important task for different areas of science. Currently, in the State of Chihuahua the species Carya illinoinensis, have great economic importance, for the fruit and as a timber resource. The objectives of this work were to evaluate the translation of elements in a walnut production system, incorporating the water-soil-tree interaction through: i) determination of the distribution of essential nutrients and elements through distribution coefficients (soil-water)) and transfer factors, ii) comparison with possible chemicals, iii) estimation of the health risk due to pecan nut intake, by calculating the risk quotient of each element analyzed in the interaction Water and soil of the walnut tree of the species Carya illinoinensis. The investigation was carried out in 5 orchards of the city of Aldama in the State of Chihuahua, Mexico. The sampling was made in October 2015, before the harvesting season. In each orchard were sampled irrigation water, soil, leaves and walnut to carry out the chemical and statistical analysis. The concentrations of trace elements, Cr and Pb, in irrigation water were out of the limits defined in the Mexican legislation. In the other hand, in the pecan nut Cr values are found up to 10 times higher than the reference value established

by FAO / WHO. Also, the values obtained in pecans have shown a value that represents a potential risk to human health. In samples of walnut leaves the As. Cr and Pb values were higher than other studies reported in the literature of toxic elements in plants. This indicates a possible tendency to accumulate trace elements in the walnut. The values obtained from the transfer factor of the water-soil-tree interactions, when compared with the chemical properties, ionic radio and oxidation state, the possible competition between chemical congeners. Thus, the plant absorbs Pb⁺² instead of Ca⁺², Cr⁺³ instead of P⁺³ and Cr⁺³ instead of Fe⁺³. On the other hand, Cluster analysis indicated a grouping of the orchards El Edén and Viña Grande, as well as Los Laureles and Santa Lucía. This is due the chemical similarity of the soil and the irrigation water of the orchards analyzed. Finally, a positive correlation linearly was recorded in the absorption of As in leaves, with the age of the walnut tree. With this results, it was suggested to the Mexican authority, a legislation to establish permissible limits of trace elements in fruits and vegetables, and apply it to strategies to minimize health risks.

CONTENIDO

ABSTRACT	RESUMEN	Página
LISTA DE CUADROS xiv LISTA DE FIGURAS xv INTRODUCCIÓN 1 REVISIÓN DE LA LITERATURA 4 _Problemática Ambiental Debida a Elementos Traza 4 Fuentes Naturales y Antropogénicas de Elementos Trazas 6 Toxicidad de Elementos Traza 10 Interacción Agua-Suelo-Planta 11 Coeficiente de Distribución (kd) 19 Factor de Transferencia (FT) 19 Cociente de Riesgo (HQ) 20 MATERIALES Y MÉTODOS 23 Área De Estudio 23 Geología 23 Fisiografía y geomorfología 26 Hidrografía 28 Geología del acuífero 28 Muestreo y Mediciones in situ 32 Digestión de Muestras 35 Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y Cociente de Riesgo 37 Coeficiente de Distribución (kd) 37		
LISTA DE FIGURAS xv INTRODUCCIÓN 1 REVISIÓN DE LA LITERATURA 4 _Problemática Ambiental Debida a Elementos Traza 4 Fuentes Naturales y Antropogénicas de Elementos Trazas 6 Toxicidad de Elementos Traza 10 Interacción Agua-Suelo-Planta 11 Coeficiente de Distribución (kd) 19 Factor de Transferencia (FT) 19 Cociente de Riesgo (HQ) 20 MATERIALES Y MÉTODOS 23 Área De Estudio 23 Geología 23 Fisiografía y geomorfología 26 Hidrografía 28 Geología del acuífero 28 Muestreo y Mediciones in situ 32 Digestión de Muestras 35 Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y Cociente de Riesgo 37 Coeficiente de Distribución (kd) 37		
INTRODUCCIÓN 1 REVISIÓN DE LA LITERATURA 4 _Problemática Ambiental Debida a Elementos Traza 4 Fuentes Naturales y Antropogénicas de Elementos Trazas 6 Toxicidad de Elementos Traza 10 Interacción Agua-Suelo-Planta 11 Coeficiente de Distribución (kd) 19 Factor de Transferencia (FT) 19 Cociente de Riesgo (HQ) 20 MATERIALES Y MÉTODOS 23 Área De Estudio 23 Geología 23 Fisiografía y geomorfología 26 Hidrografía 28 Geología del acuífero 28 Muestreo y Mediciones in situ 32 Digestión de Muestras 35 Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y 37 Cociente de Riesgo 37 Coeficiente de Distribución (kd) 37		
REVISIÓN DE LA LITERATURA 4 _Problemática Ambiental Debida a Elementos Traza 4 Fuentes Naturales y Antropogénicas de Elementos Trazas 6 Toxicidad de Elementos Traza 10 Interacción Agua-Suelo-Planta 11 Coeficiente de Distribución (kd) 19 Factor de Transferencia (FT) 19 Cociente de Riesgo (HQ) 20 MATERIALES Y MÉTODOS 23 Área De Estudio 23 Geología 23 Fisiografía y geomorfología 26 Hidrografía 28 Geología del acuífero 28 Muestreo y Mediciones in situ 32 Digestión de Muestras 35 Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y 37 Cociente de Riesgo 37 Coeficiente de Distribución (kd) 37		
Fuentes Naturales y Antropogénicas de Elementos Trazas		
Toxicidad de Elementos Traza 10 Interacción Agua-Suelo-Planta 11 Coeficiente de Distribución (kd) 19 Factor de Transferencia (FT) 19 Cociente de Riesgo (HQ) 20 MATERIALES Y MÉTODOS 23 Área De Estudio 23 Geología 23 Fisiografía y geomorfología 26 Hidrografía 28 Geología del acuífero 28 Muestreo y Mediciones in situ 32 Digestión de Muestras 35 Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y Cociente de Riesgo 37 Coeficiente de Distribución (kd) 37	Problemática Ambiental Debida a Elementos Traza	4
Interacción Agua-Suelo-Planta 11 Coeficiente de Distribución (kd) 19 Factor de Transferencia (FT) 19 Cociente de Riesgo (HQ) 20 MATERIALES Y MÉTODOS 23 Área De Estudio 23 Geología 23 Fisiografía y geomorfología 26 Hidrografía 28 Geología del acuífero 28 Muestreo y Mediciones in situ 32 Digestión de Muestras 35 Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y Cociente de Riesgo Coeficiente de Distribución (kd) 37	Fuentes Naturales y Antropogénicas de Elementos Trazas	6
Coeficiente de Distribución (kd)	Toxicidad de Elementos Traza	10
Factor de Transferencia (FT) 19 Cociente de Riesgo (HQ) 20 MATERIALES Y MÉTODOS 23 Área De Estudio 23 Geología 23 Fisiografía y geomorfología 26 Hidrografía 28 Geología del acuífero 28 Muestreo y Mediciones in situ 32 Digestión de Muestras 35 Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y 37 Cociente de Riesgo 37 Coeficiente de Distribución (kd) 37	Interacción Agua-Suelo-Planta	11
Cociente de Riesgo (HQ) 20 MATERIALES Y MÉTODOS 23 Área De Estudio 23 Geología 23 Fisiografía y geomorfología 26 Hidrografía 28 Geología del acuífero 28 Muestreo y Mediciones in situ 32 Digestión de Muestras 35 Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y 37 Cociente de Riesgo 37 Coeficiente de Distribución (kd) 37	Coeficiente de Distribución (kd)	19
MATERIALES Y MÉTODOS23Área De Estudio23Geología23Fisiografía y geomorfología26Hidrografía28Geología del acuífero28Muestreo y Mediciones in situ32Digestión de Muestras35Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y37Cociente de Riesgo37Coeficiente de Distribución (kd)37	Factor de Transferencia (FT)	19
Área De Estudio.23Geología23Fisiografía y geomorfología26Hidrografía28Geología del acuífero28Muestreo y Mediciones in situ32Digestión de Muestras35Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y37Coeficiente de Distribución (kd)37	Cociente de Riesgo (HQ)	20
Geología23Fisiografía y geomorfología26Hidrografía28Geología del acuífero28Muestreo y Mediciones in situ32Digestión de Muestras35Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia yCociente de Riesgo37Coeficiente de Distribución (kd)37	MATERIALES Y MÉTODOS	23
Fisiografía y geomorfología	Área De Estudio	23
Hidrografía	Geología	23
Geología del acuífero	Fisiografía y geomorfología	26
Muestreo y Mediciones <i>in situ</i>	Hidrografía	28
Digestión de Muestras	Geología del acuífero	28
Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y Cociente de Riesgo	Muestreo y Mediciones in situ	32
Cociente de Riesgo	Digestión de Muestras	35
Coeficiente de Distribución (kd)		•
	-	
	· · ·	

Cociente de riesgo (HQ)	39
Análisis Estadístico	39
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
Parámetros Fisicoquímicos en Agua de Riego y Suelo	41
Concentraciones de Nutrientes y Elementos Traza en Agua de Riego	44
Concentración de Nutrientes y Elementos Traza en Suelo	51
Concentraciones de Nutrientes y Elementos Traza en Nuez Pecanera	59
Concentraciones de Nutrientes y Elementos Traza en Hoja	66
Concentraciones de Nutrientes y Elementos Traza en Cáscara de Nuez	71
Factor de transferencia suelo-cáscara	79
Cociente de riesgo (HQ)	84
Análisis de Correlaciones y Determinación de Congéneres Químicos	87
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	93
LITERATURA CITADA	95
APÉNDICE	104
Procedimiento Arc Map para Mapas	104
APÉNDICE	105
Procedimiento SAS para Cluster	105
APÉNDICE	108
Método Muller:	108
APÉNDICE	109
Procedimiento SAS Correlaciones	109

LISTA DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Límites máximos permisibles para elementos traza y nutrientes en agua de riego agrícola y frutas (mg*L-1) Edad de los árboles de nogal de cada huerta	
3	Parámetros fisicoquímicos de agua de riego y suelo de las huertas analizadas	.42
4	Concentración elemental (mg*L-1) ± desviación estándar	
	(n=3) en agua de riego	45
5	Concentración elemental en suelo. Concentración (mg/kg) ± DE (n=6)	52
6	Comparación de rangos en suelo, presente estudio y valore del SGM	S
7	Concentración de nutrientes esenciales y elementos traza en nuez. Concentración (mg*kg-1) ± desviación	
8	estándar (n=6)	60
9	estándar (n=6)	67
10	(n=6)	73 75
11	Factores de Transferencia (TF) del suelo a la nuez	
12	Factores de Transferencia del suelo-cáscara	80
13	Factores de transferencia del suelo-hoja de nogal	83
14	Cocientes de Riesgo (HQ) para nuez pecanera	85
15	Correlaciones fuertemente positivas de los elementos en cada matriz analizada	88
16 oxida	Análisis de correlaciones, radio iónico y estado de ación	90

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1	Composición mineralógica de los tipos de suelo13
2	Efectos de la variación de pH del suelo en los nutrientes minerales
3	Mapa de ubicación del área de estudio con la huertas
	nogaleras, Aldama Chihuahua (Mapa creado con el software ArcMap)24
4	Acuífero de la zona de estudio, Aldama-San Diego, Chihuahua (Fuente: CONAGUA, 2002)
5	Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma de
	Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) modelo iCAP 6500 de
	Thermo Scientific36
6	Espectrometría de Masas Acoplado Inductivamente
	(ICP-MS) modelo NexION 300D de PerkinElmer 38
7	Análisis Cluster de las huertas nogaleras analizadas91

INTRODUCCIÓN

El árbol de nogal de la especie Carya illinoinensis, es de gran importancia económica, tanto por la producción de los frutos como por su madera, siendo una de las especies frutales más rentables actualmente en el Estado de Chihuahua (SAGARPA, 2011). Originalmente cultivada en América del Norte (Estados Unidos y México), actualmente el cultivo de nogal se puede encontrar en otros países de América (Argentina, Chile y Brasil) y en lugares como Australia y Sudáfrica (Hilbig et al., 2018). De acuerdo a la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, por sus siglas en ingles), México es uno de los principales productores de nuez pecanera (Aguayo et al., 2013); de tal manera que desde el año 2015, México se convirtió en el segundo productor mundial de nuez pecanera con una producción de 40 mil toneladas, equivalente al 40% de la producción mundial. Especificamente Chihuahua, es el Estado con la mayor producción de nuez pecanera a nivel nacional, con el 45% de la producción en México (SAGARPA, 2015).

La nuez pecanera, es la semilla del fruto del nogal y contiene la parte comestible del fruto, con altos contenidos de nutrientes (minerales) ideales para la salud humana. Las plantas de frutos y vegetales obtienen durante su crecimiento agrícola dichos contenidos de minerales. Lo anterior se lleva a cabo en el medioambiente (atmósfera, agua de riego y suelo), en donde se encuentran los nutrientes/minerales necesarios para el cultivo de frutas y

vegetales. De la misma manera, los elementos traza (elementos tóxicos) se encuentran disponibles de manera natural o antropogenicamente (proveniente de pesticidas, fertilizantes, minas cercanas a campos agrícolas). Las plantas frutales y vegetales, pueden absorber elementos traza durante su producción, provocado la acumulación de dichos elementos en alimentos de consumo humano (Barakat, 2011; Funes-Pinter *et al.*, 2018).

El estudio de la ocurrencia y distribución de elementos traza en el medio ambiente se ha intensificado, lo cual se atribuye a que aún en bajas concentraciones los elementos traza representan un riesgo para los ecosistemas y la salud humana. Por lo tanto, es necesaria la determinación de contaminantes para evaluar sus fuentes potenciales (Odabasi *et al.*, 2016). Así, los principales enfoques descritos en la literatura para la determinación de la naturaleza geoquímica de los elementos son los empíricos (concentración de los elementos) y los teóricos (estadísticos) (Beygi y Jalali, 2018).

Es importante mencionar que la distribución de elementos traza y nutrientes en las plantas, debido a los procesos de transformación, retención y transporte, son diferentes para cada especie vegetal. Dicha distribución varía de acuerdo al órgano de la planta y edad de la especie vegetal (Marrero, 2012). Específicamente para los arboles de nogal, existe poca información en la literatura sobre la distribución de elementos traza y nutrientes. En este trabajo se realizó un estudio detallado de la transferencia/interacción elemental en los sistemas agua de riego-suelo y suelo-árbol de nogal (hojas de nogal, nuez

pecanera y cáscara de nuez). Por lo tanto, el objetivo fue evaluar la traslocación elemental en el sistema de producción de nogal, incorporando la interacción agua-suelo-árbol mediante: i) determinación de la distribución de nutrientes escenciales y elementos traza mediante coeficientes de distribución (suelo-agua) y factores de transferencia (suelo-planta), ii) comparación con posibles congeneres químicos, para evaluar las vías de transferencia de elementos traza al árbol de nogal y iii) estimación del riesgo a la salud debido a la ingesta de nuez pecanera mediante el cálculo del cociente de riesgo de cada elemento analizado.

REVISIÓN DE LA LITERATURA

Problemática Ambiental Debida a Elementos Traza

El estudio de la contaminación de elementos traza en el medio ambiente se ha incrementado en las últimas decadas a nivel mundial. Actualmente, la contaminación ambiental se cuenta entre los diez principales problemas ambientales del mundo. El considerable crecimiento de activiadedas como la agricultura, la industria y la vida urbana ha aumentado la concentración de elementos traza en la atmósfera, el agua y el suelo, lo cual pone en peligro los ecosistemas y la salud humana (Beygi y Jalali, 2018). La peligrosidad de los elementos traza es mayor, al no ser química y los elementos biológicamente no degradables (Barakat, 2011). La medida de la concentración de elementos traza en el medio ambiente es importante para determinar el nivel de contaminación y el riesgo toxicológico asociado a contaminantes.

Diversos estudios (Cherfi et al., 2015; Funes-Pinter et al., 2018; Herath et al., 2017; Noli et al., 2016; Sinha et al., 2018) han reportado altas concentraciones de metales pesados y metaloides en diversas matrices ambientales: atmósfera, agua, suelo y organismos vivos. La presencia de dichos elementos en el medio ambiente se atribuye a fuentes naturales y antropogénicas.

Elementos Traza y Nutrientes en las Plantas

La determinación de elementos traza en alimentos de origen agrícola, es una tarea importante para nutricionistas, ecológos, químicos, biólogos, entre otras áreas de intéres. Las frutas y verduras pueden estar contaminandos con elementos traza debido al incremento de químicos durante su producción, las condiciones clímaticas, la naturaleza del suelo y la actividad minera cercana a zonas agrícolas (Cherfi *et al.*, 2015; Shaheen *et al.*, 2016).

Los nutrientes escenciales para el metabolismo de las plantas, se agrupan en macronutrientes (C, H, O, N, Ca, Mg, Na, P, K, S) y micronutrientes (Fe, Cu, Zn y Mn, Mo, B). Dichos elementos son fundamentales para los procesos metabólicos, el crecimiento y el desarrollo de las plantas; sin embargo, a altas concentraciones todos los elementos esenciales pueden ser tóxicos, especialmente los micronutrientes como Cu, Zn, Mn y Fe. A su vez, como ya se ha mencionado anteriormente, los elementos traza (metales pesados), son potencialmente tóxicos (As, Cd, Cr⁺⁶, Sb, Pb, U) y no cumplen con alguna función biológica conocida en las plantas (Avci y Deveci, 2013; Basha et al., 2014). Es fundamental en el estudio de elementos traza en las plantas, incorporar el estudio de nutrientes esenciales (Neves et al., 2012). Esto debido a que los elementos químicos presentan similitudes como radio iónico y estados de oxidación. Por lo que, los organismos vivos como las plantas pueden absorber elementos tóxicos, de la misma manera que absorben y concentran nutrientes debido a la similitud de congénere (que presentan el mismo origen) químicos de los elementos esenciales; este mecanismo en donde las plantas absorben y fijan elementos traza, químicamente se denomina translocación (Cervantes et al., 2018).

El potencial de las plantas para absorber elementos traza y nutrientes, depende de la biodisponibilidad de los elementos en el suelo, la edad de la especie vegetal y la capacidad de la planta para absorber, transportar, así como acumular los elementos en sus raíces y partes aéreas las cuales varían para cada especie vegetal (Neves *et al.*, 2012; Basha *et al.*, 2014; Shaheen *et al.*, 2016).

Fuentes Naturales y Antropogénicas de Elementos Traza

La composición de los elementos traza en la naturaleza depende de su mineralización local, así como de las interacciones con la atmósfera, el suelo, el agua y la biota propia de cada lugar (Steinnes y Lierhagen, 2018).

Por otra parte, se debe considerar la actividad antropogénica (Avci y Deveci, 2013; Funes-Pinter *et al.*, 2018) como una fuente importante de contaminación. En ésta, los elementos traza son emitidos directamente a la atmósfera y el suelo debido a la emisión de residuos de minería, emisiones industriales, el uso de pesticidas, fertilizantes, combustibles fosiles, preservantes de madera, entre otros (Avci y Deveci, 2013).

Arsénico (As). El As tiene una amplia distribución en la naturaleza. En la corteza terrestre se encuentra como mineral de arsenopirita (FeAsS) y también se encuentra ampliamente en rocas ígneas y sedimentarias; sin embargo, se encuentra mayormente en minerales sulfurados (Peregrino, 2011). El As es el vigésimo elemento más abundante en la corteza terrestre, con un promedio de de 1.8 mg kg⁻¹ (Drahota *et al.*, 2018). En el ambiente, el As se encuentra

combinado con O, Cl y S, formando compuestos inorgánicos. La estabilidad de los compuestos de As depende de su valencia y de la naturaleza del medio. En un ambiente básico y oxigenado se favorece la formación de As pentavalente; mientras que en un medio ácido, se favorece la formación de As trivalente. En las plantas, el As se combina con C y H, formando compuestos orgánicos. La contaminación ambiental por As, puede aumentar debido a diversas actividades humanas tales como la minería, los procesos industriales en los que se usa el carbón como fuente de energía, la industria del vidrio y la agricultura.

La contaminación ambiental del agua con As puede ocurrir cuando el agua se filtra a través de suelos que tienen altas concentraciones del elemento en forma natural o de manera antropogénica. Por lo tanto, el As se puede encontrar en aguas subterráneas y en aguas superficiales. Sin embargo, es más frecuente en aguas subterráneas. La composición geomorfológica en diferentes regiones del planeta determina la presencia en el agua subterránea del As. El As pentavalente prevalece en aguas superficiales mientras que el As trivalente lo hace en aguas subterráneas (Peregrino, 2011). El agua tiene la capacidad de distribuir el As a otros focos secundarios de exposición. Los alimentos que están en contacto con altas concentraciones de As en alguna fase de su producción pueden concentrar el elemento, convirtiéndose en vías alternas de exposición poblacional (Chaparro, 2010).

Cromo (Cr). El Cr se encuentra de manera natural en la corteza terrestre como mineral de ferrocromita Fe₂Cr₂O₄. Las concentraciones de Cr en el suelo

varían entre los 3 y 3000 mg kg⁻¹ y en agua dulce entre 0.1 y 0.5 mg L⁻¹. Sin embargo, el Cr se encuentra de manera biodisponible debido a actividades antropogénicas, principalmente la industria, entre las cuales se encuentran el curtido de cuero, la metalurgia, procesamiento de madera, anodizado de Al, agentes de limpieza, fabricación catalítica, síntesis orgánica, teñido textil, producción de pigmentos textiles y preparación de aleaciones. El Cr es liberado al medio ambiente por la industria como escoria de ferrocromo, desechos sólidos con contenidos de Cr, lixiviados y partículas de polvo (Sinha *et al.*, 2018).

Plomo (Pb). El Pb se encuentra en forma natural en la corteza terrestre de un modo relativamente abundante y su concentración media varía en un rango de 2 a 200 mg kg-1. El Pb es uno de los primeros metales extraídos por el hombre a partir de la galena (PbS), la cerusita (PbCO₃) y la anglesita (PbSO₄) (Azañero *et al.*, 2002). Este elemento se obtiene de 2 fuentes principales: una primaria mediante la fundición del metal y una secundaria como consecuencia del reciclaje de baterías y chatarra. El Pb se emplea en grandes cantidades en la fabricación de baterías, en el revestimiento de cables eléctricos y en aparatos de rayos X. Las principales fuentes de contaminación de Pb en el medio ambiente son las emisiones causadas por el uso de combustibles, actividades industriales como la fundición primaria y secundaria y el uso de carbón mineral empleado como combustible en actividades industriales o comerciales (Beltrán, 2011).

Antimonio (Sb). El Sb se encuentra de manera natural en la corteza terrestre y tiende a concentrarse en la superficie del suelo en una concentración media de 0.3 a 8.6 mg kg⁻¹ (Hammel *et al.*, 2000). El Sb esta presente en la naturaleza en rocas ígneas con mineral de stibnita (Sb₂S₃), agua y suelo. Sin embargo, dicho analito se encuentra en altas concentraciones en sistemas ambientales, biológicos y geoquímicos debido a la movilización de minerales y rocas debidas a actividad minera, entrenamiento militar, emisiones de fundición y uso de medicamentos y pesticidas. Es importante mencionar que el Sb coexiste con el As en la naturaleza, ya que presentan similitudes geoquímicas; ambos elementos han sido procesados por la industria minera en las últimas décadas (Herath *et al.*, 2017).

Uranio (U). Los depósitos de U tienen su origen de manera natural en acumulaciones singenéticas, concentradas mecánica y químicamente en sedimentos detríticos. El U esta asociado mineralógicamente a pirita, Zr, Th, uraninita, Au, Ag y monacita. La teoría genética de dicho elemento establece que yacimientos de tipo sedimentario, por eventos plutónicos, son reversibles a depósitos hidrotermales y estos, a su vez, se lixivian y precipitan como depósitos sedimentarios epigenéticos en medios ambientes favorables. Es importante mencionar que existe una estrecha relación metalogenética entre los yacimientos hidrotermales de U y rocas riolíticas. Las fuentes antropogénicas de U están principalmente asociadas a la explotación minera de Mo y U (Bazán, 1978).

Toxicidad de Elementos Traza

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química y biológicamente degradables y pueden acumularse en los organismos vivos (Barakat, 2011; Darwish y Pollmann, 2015) debido a su larga vida media biológica, propia de cada elemento. Se ha reportado que la acumulación de metales pesados podría producir efectos cancerígenos, mutagénicos y teratogénicos, los cuales están asociados a enfermedades cardiovasculares, renales, nerviosas y óseas (Cherfi *et al.*, 2015). A su vez, los elementos traza pueden producir daños a los sistemas: nervioso central, circulatorio, enzimático, endocrino y al inmunológico (Cherfi *et al.*, 2015; Shaheen *et al.*, 2016). La toxicidad de los elementos traza varía de un elemento a otro.

Tal es el caso del Cr, importante de analizar debido a su alta toxicidad y considerado un cancerígeno humano. Dicho elemento se encuentra en estados de oxidación trivalente y hexavalente. El Cr hexavalente es altamente tóxico, la ingestión de Cr hexavalente afecta el estómago y el intestino delgado y está asociado a problemas de infertilidad (ATSDR, 2016). Sin embargo, el Cr trivalente es un nutriente escencial, es necesario en pequeñas concentraciones para el metabolismo (Gupta *et al.*, 2018). Por tal motivo, es necesario realizar especiación química ó estudios que determinen la concentración de Cr trivalente ó Cr hexavalente.

Por otra parte, la acumulación de Pb se esncuentra asociado a daños en el sistema nervioso central y a hiperactividad en infantes.

Interacción Agua-Suelo-Planta

Una parte importante de contaminación por elementos traza en los cultivos agrícolas proviene del agua de riego. Los elementos traza y los nutrientes pueden estar presentes en el agua de riego, debido a la lixiviación de estos desde el suelo y rocas, así como a su transporte en las partículas suspendidas de el agua; los cationes mayoritarios en el agua con el Ca y el Mg. En menor proporción se encuentran cationes y aniones como el carbonato, bicarbonato, cloruro, sulfato, fosfato, nitrato, Na, iones orgánicos y otros iones; al encontrarse disueltos en el agua de riego pueden ser transportados y dispersados al suelo agrícola (Darwish y Pollmann, 2015). En el suelo agrícola, la concentración de los nutrientes y elementos traza se rige por una serie de procesos interrelacionados tales como complejación inorgánica y orgánica, reacciones de reducción/oxidación, reacciones de precipitación/disolución y reacciones de adsorción/desorción (Kabata-Pendias, 2004). Dichos procesos se llevan a cabo a diferentes condiciones fisicoquímicas y ambientales, como el pH, la conductividad eléctrica, contenidos de humedad y materia orgánica, la geología, variables climáticas, entre otras (Cary et al., 2015). Específicamente, el suelo es una importante variable ambiental en la dinámica de nutrientes y elementos traza en el ambiente. El suelo es la parte superficial de la corteza terrestre, biológicamente activa, que proviene de la desintegración o alteración física y química de las rocas y de los residuos de las actividades de seres vivos que se asientan sobre ella. Los suelos no siempre son iguales y cambian de un lugar a otro por razones climáticas y ambientales. De igual forma, los suelos cambian su estructura y estas variaciones son lentas y graduales. De manera general, los suelos se clasifican en tipo arenoso, limoso, y arcilloso (Figura 1); a su vez el humus (materia orgánica en descomposición), se encuentra presente en determinada proporción según el tipo de suelo. De la misma manera los minerales y otros elementos se encuentran en diferentes proporciones.

Suelo arenoso

El suelo arenoso contiene partículas más grandes que el resto de los suelos. Su principal componente es el SiO, a su vez, el suelo arenoso tiene una superficie específica promedio de 15 cm² g⁻¹. Las partículas de arena son visibles o palpables en forma individual y no se expanden ni se contraen con el agua, su capacidad de intercambio catiónico es prácticamente nula. Este tipo de suelo es áspero y seco debido a las partículas que lo componen están muy separadas entre ellas y no mantienen bien el agua. En los suelos arenosos el agua se drena rápidamente. Estos suelos no son los de mejor calidad para la agricultura ya que no retienen los nutrientes, su principal función es estructurar la matriz del suelo (SAGARPA, 2010).

Suelo Arcilloso

El tamaño de partícula del suelo arcilloso es menor de 0.002 mm y posee una estructura laminar. A su vez, las arcillas son partículas muy adsorptivas al agua, gases y sustancias disueltas. La superficie específica del suelo arcilloso

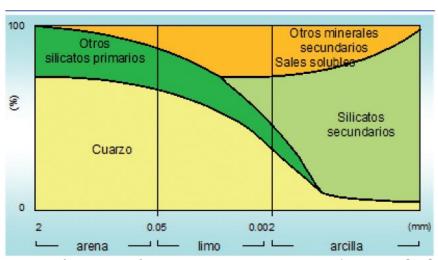


Figura 1. Composición mineralógica de los tipos de suelo (Fuente: SAGARPA, 2010).

es muy grande, y la capacidad de intercambio catiónico varía según el tipo de arcilla. En general, existen dos tipos de arcilla: las silicatadas y las de hidróxidos, siendo más importantes las primeras. Las arcillas de hidróxido predominan en el trópico y están constituidas principalmente por hidróxido de Fe y Al.

Es importante mencionar que los suelos arcillosos tienen una alta composición de carbonato de Ca, de Mg y además otros minerales como el cuarzo o la hematita. El suelo arcilloso es por lo general un suelo seco y árido, con bajas precipitaciones anuales y que por lo tanto su pH es alcalino. Están formados por granos finos de color amarillento y son capaces de retener agua y nutrientes. El suelo arcilloso al mezclarse con humus resulta en un tipo de suelo favorable para la agricultura, en donde es posible el cultivo de nogal, fresno, álamo, entre otros.

La arcilla mineralógica es el componente más importante del suelo, por su reducido tamaño y carga eléctrica superficial que le confiere un estado coloidal (capacidad de estar disperso en un medio determinado). La mayoría de las propiedades físicas, químicas y biológicas de los suelos depende directamente de la superficie específica de las partículas que lo constituyen, más que del tipo de minerales presentes, y muchas de las reacciones que tienen importancia agrícola se producen en la superficie de las partículas o en las interfases (SAGARPA, 2010).

Suelo Limoso

El componente principal del suelo limoso es el óxido de Si, el cual es contenido en minerales tales como el cuarzo, feldespatos, micas y otros. Posee una superficie específica de aproximadamente 0.6 m² g⁻¹ y un tamaño que va de 0.05 a 0.002 mm (SAGARPA, 2010).

Los suelos limosos retienen el agua y los nutrientes por más tiempo. Su color es marrón oscuro, los limos se componen de una mezcla de arena fina y arcilla que forma una especie de barro junto al lodo y restos vegetales. Este tipo de suelos se encuentran generalmente cerca de los ríos. Los suelos limosos son generalmente fértiles, dado su alto grado de humedad y nutrientes, por lo que presentan altas precipitaciones anuales y un pH ácido. Por ello, estos suelos son más utilizados para la agricultura que los suelos arenosos y arcillosos. La materia orgánica presente en el suelo limoso se descompone con rapidez, por tal motivo es considerado un suelo rico en nutrientes.

Como ya se ha mencionado, la taxonomía del suelo de las regiones aridas y semiaridas (Arcilloso) limita la movilidad de los elementos mayoritarios, como es el caso del P, el cual se encuentra generalmente en este tipo de suelo como precipitado. Solo una fracción de P se encuentra soluble y disponible para las plantas en forma de fosfatos (Merchán *et a.,* 2018). A su vez, el suelo arcilloso posee un alto contenido de cargas negativas, con lo cual la tendencia es atraer cationes como Pb⁺², Ca⁺², etc.

Otras variables ambientales importantes son las precipitaciones en la zona agrícola, lo cual influye en el pH del suelo. Las zonas agrícolas con altas precipitaciones anuales tienden a tener un pH ácido. Por el contrario, las zonas agrícolas con bajas precipitaciones anuales tienden a tener pH alcalino. El valor del pH en el suelo influye en la precipitación ó sulubilización de los elementos químicos en el suelo (Figura 2). Un ejemplo de lo anterior son los suelos agrícolas con pH por encima de 7 y con altas concentraciones de CaCO₃. Las especies de Cu se hidrolizan, con lo cual tiende a movilizarse el Cu⁺² y encontrarse disponible para las plantas. Para el caso del Cr, éste se precipita como Cr(OH)₃ a pH entre 6 y 8, aunque generalmente no se encuentra disponible para las plantas. Como ya se ha mencionado, los elementos químicos tienden a precipitar o solubilizarse en el suelo en función de las variables fisicas, químicas y ambientales propias de cada lugar.

Una vez que los elementos/nutrientes en el suelo se encuentran solubles, las plantas son capaces de absorberlos, transportarlos y concentrarlos en raíces y partes aéreas (Avci y Deveci, 2013). El proceso para transportar y concentrar nutrientes en las plantas inicia en el suelo, en donde los nutrientes se encuentran precipitados o disueltos. Dichos nutrientes en el suelo tienen cargas positivas (cationes) ó negativas (aniones). De acuerdo a las cargas de los nutrientes, éstos son atraídos por la materia orgánica y el mineral arcilloso del suelo. En la solución del suelo, el agua del suelo contiene los nutrientes en una forma disponible para las plantas. La raíz de las plantas puede absorber los

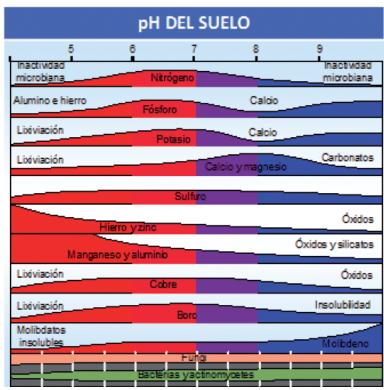


Figura 2. Efectos de la variación de pH del suelo en los nutrientes minerales (Fuente SAGARPA, 2010).

nutrientes solo en forma disuelta. De allí, los nutrientes deben ser liberados del complejo de adsorción en la solución del suelo para ser efectivamente disponibles para las plantas. En el suelo entonces existe un equilibrio (balance) entre los nutrientes absorbidos por las partículas del suelo y los nutrientes liberados en la solución del suelo. Si dicho equilibrio es alterado, por ejemplo por la absorción de los nutrientes a través de las raíces de las plantas, los nutrientes son liberados del complejo de absorción para establecer un nuevo equilibrio. Este proceso de transporte de nutrientes desde el complejo de adsorción a las raíces es llamado difusión (FAO, 2002).

Una vez en las raíces, los nutrientes son segregados en los vasos del xilema. Básicamente, el xilema es el transporte de agua y nutrientes desde las raíces hacia toda la planta. Por lo tanto, los vasos del xilema son rápidamente distribuidos hacia las partes aéreas de la planta como el tallo y las hojas mediante la corriente de transpiración, la cual bombea los nutrientes. Específicamente, el tallo actúa como un complejo sistema de transporte que se encarga de llevar agua, sales minerales y nutrientes por toda la planta. Las plantas verdes sintetizan sus nutrientes mediante un proceso denominado fotosíntesis, en el que las sustancias minerales agua y dióxido de carbono son transformadas en glucosa a la vez que se desprende como residuo el O (Raven, 1992).

Por lo tanto, es importante el estudio de la interacción agua-suelo-planta, para determinar dinámicas y distribuciones de elementos traza y nutrientes.

Coeficiente de Distribución (kd)

La manera como las especies químicas se distribuyen y/o fraccionan entre el sistema solido-solución se describe por el coeficiente de distribución kd (Chabaux *et al.*, 2003; Degueldre y Kline, 2007). Este coeficiente expresa la cantidad de especie química adsorbida por unidad de masa del sólido dividido por la cantidad de la misma especie química disuelta en el líquido. El kd en el presente estudio representa la transferencia de un elemento del agua de riego al suelo agrícola. Es importante determinar el valor del kd para conocer la capacidad del suelo para retener elementos mayoritarios (nutrientes) y elementos traza (tóxicos) (Unno *et al.*, 2017).

Algunos factores que afectan el kd son: las condiciones climatológicas, las características del suelo, temperatura, pH, forma iónica y física de las especies químicas, así como la presencia de otros iones en el medio de estudio. Las diferentes especies iónicas son adsorbidas a diferentes velocidades. Así, los cationes son generalmente más fuertemente adsorbidos (grandes Kd) en comparación con los aniones, debido a que en la superficie de los sólidos predominan las partículas cargadas negativamente (Cervantes *et al.*, 2018).

Factor de Transferencia (FT)

La absorción de nutrientes y elementos traza por la plantas es de gran importancia para la evaluación de vías de transferencia de estos elementos en el medio ambiente y su impacto ambiental. Para medir la absorción de estos

elementos del suelo a las plantas, el factor de transferencia (FT) es utilizado ampliamente, Este factor es un predictor para evaluar la acumulación de cierto analito en la planta. Sin embargo, los valores de FT para un elemento dado pueden variar considerablemente de una planta a otra y de un ambiente a otro, dependiendo de las características físicas y químicas del suelo, del comportamiento de los elementos en el suelo y la planta, y de los cambios ambientales (Martínez-Aguirre & Parianez, 1998; Al-Hamarneh *et al.*, 2016).

El FT representa la capacidad de potencial de transferencia del suelo a la planta (hojas, cáscara, fruto) de metales pesados. Además, este factor se ha utilizado comunmente para establecer la calidad de frutas y vegetales agrícolas y posteriormente realizar una evaluación del riesgo a la salud (Hu *et al.*, 2017).

Cociente de Riesgo (HQ)

En el orden de estimar una evaluación de riesgo a la salud, asociada al consumo de frutas y vegetales contaminados con elementos tóxicos, se realiza el cálculo del Cociente de Riesgo (HQ). El HQ es un cociente de la dosis de un contaminate (concentración del contamiente en un alimento) entre una ingesta tolerable (valor de referencia). Si la proporción es menor a 1, o >>1 no existira un posible riesgo potencial a la salud. Por el contrario si el valor de HQ es cercano a la unidad o >1 se sugiere un alto riesgo a la salud (Wang *et al.*, 2005).

Normativas

Existen diferentes niveles jerárquicos normativos que pretenden regular ysalvaguardar la salud de las personas y el cuidado ambiental. La jerarquía de tales normas tiene presencia desde el orden internacional hasta el regional dentro de un país. Para un monitoreo apropiado en muestras ambientales, es necesario tener niveles de referencia establecidos, los cuales indican los límites permisibles de algún elemento.

Los límites máximos permisibles para elementos traza y nutrientes en agua de riego agrícola son mostrados en el Cuadro 1; esto es de acuerdo a la Ley Federal de Derechos, Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales, (CONAGUA, 2016). Sin embargo, la FAO reduce dichos límites e incluye al Mn (FAO, 1985). A su vez, la normativa Criterios Ecológicos de Calidad de Agua para Riego Agrícola (SEDUE, 1989) reduce los límites permisibles para As, Cd, Cu, Pb y Zn comparativamente a la normativa de CONAGUA.

Por otra parte, los límites máximos permisibles en frutas, se encuentran en la normativa de la FAO/WHO 2001 (ver Cuardo 1) A nivel nacional, no existe normativa. Es importante mencionar que no existen valores máximos permisibles en nuez pecanera. Sin embargo, la nuez pencanera se considera un fruto seco y es posible incorporar la normativa ya mencionada.

Cuadro 1. Límites máximos permisibles para elementos traza y nutrientes en agua de riego agrícola y frutas (mg L⁻¹)

Elemento (mg*L ⁻¹)	CONAGUA ¹ , 2016	SEDUE ¹ , 1989	FAO ¹ , 1985	FAO/WHO ² , 2001
As	0.4	0.1	0.1	1
Cd	0.1	0.01	0.01	0.05
Cu	6	0.2	0.2	4.5
Cr	1	1	0.1	1
Fe	-	-	5	-
Mn	-	-	0.2	-
Pb	10	5	5	0.1
Zn	20	2	2	-

 ¹ Límites máximos permisibles en agua de riego.
 ² límites máximos permisibles en frutas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Área De Estudio

Las huertas del área de estudio están localizadas en el municipio de Aldama, Chihuahua, entre las coordenadas 28°50′00″N y 105°53′00″O. Los sitios de muestreo de las huertas Santa Lucía, Viña Grande, Los Laureles, La Aurora y El Edén se pueden apreciar en la Figura 3.

Las huertas se ubican en un valle, por lo que los arrastres fluviales con minerales de la sierra de Peña Blanca (al oeste) y la sierra del Cuervo (al este) desembocan en esta topoforma.

La distribución de los distritos uraníferos de la faja orogénica mexicana, emplazados en la base del flanco oriental de la Sierra Madre Occidental, contempla la distribución geográfica y alineada de varios yacimientos de Uranio entre los estados de Chihuahua, Durango, Zacatecas, San Luis Potosí, Querétaro, México, Puebla y, probablemente, Oaxaca (Bazán, 1978).

Geología

En el Estado de Chihuahua se encuentra distribuido un distrito uranífero principalmente en las sierras del Cuervo, Peña Blanca, de Gómez, Santa Eulalia, así como en los Valles de Aldama y San Diego de Alcalá. El distrito uranífero se formó debido a eventos ígneos a los que estuvo expuesta la zona, lo cual provocó la metamorfización de los minerales depositados en la región. A su vez, los eventos tectónicos presentes en el área ocasionaron la exposición

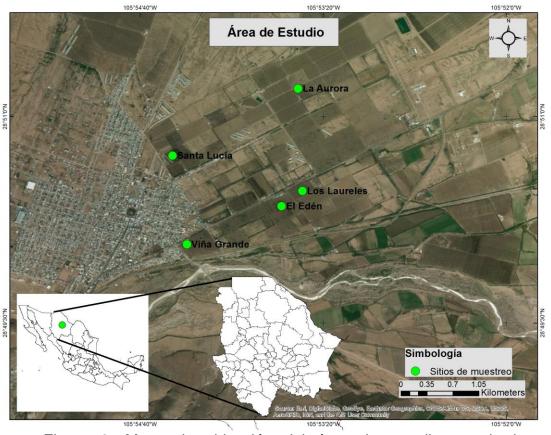


Figura 3. Mapa de ubicación del área de estudio con la huertas nogaleras, Aldama, Chihuahua.

de minerales, proporcionando así, una zona con múltiples campos de estudio mineralógico (Bazán, 1978).

La sierra de Peña Blanca, la cual forma parte del distrito uranífero ya mencionado, se localiza en el municipio de Aldama, Chihuahua, México, a 70 km al noroeste de la ciudad de Chihuahua. La región está dominada por una secuencia alterna de tierras altas y cuencas que bajan de oeste a este. La Sierra de Peña Blanca se derramó desde el bloque cratónico hacia el oeste durante la extensión del Cenozoico. Se localiza específicamente en una faja de yacimientos hidrotermales de Uranio, en una región semiárida en donde afloran una sección de calizas, lutitas, areniscas y tobas riolíticas terciarias que cubren rocas carbonatadas, las cuales han sido sometidas a deformación tipo tectónica. El área se encuentra en una zona químicamente oxidante e insaturada, a 200 m superior del nivel freático (Simmons, 2005). Dichas rocas son moderadamente permeables, donde el flujo de agua transporta soluciones de minerales de Mo, V, U, Ta, As, S y Fe, los cuales precipitan en estructuras estratiformes y de tipo roll, en un ambiente reducido bajo el nivel freático. La teoría genética del U establece que yacimientos de tipo sedimentario por eventos plutónicos, son reversibles a depósitos hidrotermales y éstos; a su vez, se lixivian y precipitan como depósitos sedimentarios epigéneticos en medios ambientes favorables (Bazán, 1978) El distrito de U de Peña Blanca se caracterizó originalmente por 105 anomalías radiométricas en el aire, lo cual indica una mineralización de U generalizada. La hidrología local depende de un entorno hidrológico regional de agua subterránea, el cual se comporta como un acuífero no confinado. El depósito de U de la Sierra de Peña Blanca se ubica en la cuenca Encinillas en la parte oeste, con una elevación media de 1560 m, y la cuenca de El Cuervo hacia el este, con una elevación media de 1230 m (Rodríguez-Pineda *et al.*, 2005).

Es importante mencionar que se realizó extracción de U en una mina perteneciente al distrito uranífero de Peña Blanca durante la década de 1970. El proceso de explotación de U y las interacciones aíre-agua-suelo, resultaron en la liberación de elementos al medio ambiente que son potencialmente tóxicos. Por tal motivo, y debido a que el área de la mina se encuentra cercana a un área agrícola, principalmente de huertas nogaleras, la exposición a U y otros elementos tóxicos es particularmente preocupante.

Fisiografía y geomorfología

La zona de estudio pertenece a la subprovincia del bolsón de Mapimí, la cual abarca el 12.38 % en la superficie del Estado de Chihuahua y se ubica al sureste de las subprovincias Sierras Plegadas del Norte y Llanuras y Sierras Volcánicas. El relieve de la región está compuesto por llanuras aluviales y bajadas principalmente, aunque muestra sierras escarpadas y plegadas y lomeríos escarpados y ramificados. (Secretaría de Desarrollo Rural, 2013). Los sistemas orográficos del área presentan, en términos generales, un decremento paulatino de altura en dirección oriente, por lo común acompañada de una

disminución de sus dimensiones transversales. La altitud de las serranías varía desde los 1400 hasta cerca de los 2000 msnm.

Las características del relieve del área son el resultado de la interacción de los factores endógenos (tectónicos), y exógenos o niveladores (erosión, denudación e intemperismo) que aunados con el evento orogénico laramídico, dieron lugar a la conformación del panorama morfológico que impera actualmente en la región, De esta forma, atendiendo a las características topográficas, geológicas, estructurales, fisiográficas e hidrográficas identificadas en la zona de estudio, se pueden diferenciar los siguientes rasgos geomorfológicos (CONAGUA, 2002):

- 1) Unidad de Sierras Plegadas. Esta unidad se constituye principalmente por calizas, lutitas y areniscas plegadas.
- 2) Unidad de Planicies. Comprende al valle de Aldama; son de forma alargada, orientadas en su mayor dimensión de noroeste a sureste y están formadas por arenas, limos y arcillas. Superficialmente son drenadas por el río Chuvíscar (CONAGUA, 2002).
- 3) Riolitas. Esta unidad está formada por derrames riolíticos que comprenden riolitas fluidales, brechas riolíticas y tobas riolíticas. Estas rocas son de baja permeabilidad y solamente son susceptibles de contener agua y transmitirla a través de sus fracturas; se encuentran en casi toda el área de estudio, constituyendo los afloramientos de rocas volcánicas más extensos. Dentro de esta unidad litológica se agrupan las siguientes rocas: tobas riolíticas,

tobas soldadas y brechas tobáceas, dado su grado de compactación se les considera como rocas confinantes.

Hidrografía

En el municipio de Aldama fluyen los ríos Chuviscar y Conchos, este último pertenece a la vertiente del Golfo y proviene de Julimes. Posteriormente las aguas llegan a Coyame. Existe una región que corresponde a la zona semidesértica en donde las aguas pluviales se pierden en las hondonadas del terreno.

Geología del acuífero

El acuífero de la zona de estudio pertenece al de Aldama-San Diego (Figura 4), el cual se localiza en la parte central del estado de Chihuahua. El acuífero limita en su parte occidental con las sierras La Cruz y Santo Domingo, en su parte oriental por las faldas de la sierras Torreña, Los Almares y San Diego; al norte por las inmediaciones de los poblados de Juan Aldama, Tres Hermanos, Navarro y Laguna. Estos tres últimos ubicados al norte de la carretera federal No. 16; por el sur limita con el Distrito de Riego No. 5.

El acuífero del área de estudio cubre una superficie aproximada de 1526 km². La corriente más importante del acuífero es el río Chuviscar, que se forma con los escurrimientos del flanco oriental del cerro La Carbonera, localizado aproximadamente a 35 km al poniente de la ciudad de Chihuahua, localizada fuera del área de estudio. Las aguas de este río fluyen con dirección suroeste—

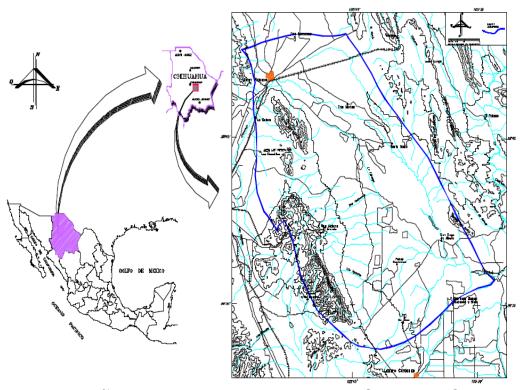


Figura 4. Acuífero de la zona de estudio, Aldama-San Diego, Chihuahua (Fuente: CONAGUA, 2002).

noreste, desde su nacimiento hasta llegar a la población Juan Aldama, ya dentro de la zona de estudio, en donde cambia su curso a noroeste-sureste hasta su confluencia con el río Conchos, afluente del río Bravo. La cuenca del río Chuviscar drena un área aproximada de 4500 km², hasta su desembocadura con el río Conchos.

En el área de estudio existen otras corrientes, siendo el más importante el río San Diego que es afluente del río Chuviscar en su parte baja.

El acuífero explotado de Aldama-San Diego queda contenido en los sedimentos continentales recientes. De acuerdo a los trabajos realizados acerca de pruebas de bombeo efectuadas en pozos, en los cortes geológicos de algunos pozos se aprecian que en la mayoría de los casos el material dominante en las perforaciones es arcilloso, con intercalaciones de pequeño espesor de arenas y gravas; notándose además espesores apreciables de conglomerado en algunos pozos.

Existen también posibilidades de que las rocas calizas con altos contenidos de minerales de calcita, dolomita, aragonita, que se encuentran saturadas aporten parte de su contenido de agua hacia los sedimentos actualmente en explotación. Por ello, el agua tiende a tener altas concentraciones de Ca y Mg.

El aprovechamiento del agua subterránea para los diversos usos, se realiza primordialmente a través de pozos con profundidades que alcanzan en

contadas ocasiones hasta 381 m, predominando los pozos con profundidad de 50 a 100 m. Las norias presentan profundidades variables entre los 4 y 50 m.

El acuífero se recarga con agua de lluvia que se precipita e infiltra principalmente en las sierras de La Gloria y Santo Domingo. Las partes bajas del valle también permiten la recarga al acuífero a través de la infiltración de agua de lluvia y de retornos del agua de riego. La descarga del acuífero se realiza por flujo subterráneo horizontal y de manera artificial por extracciones de agua subterránea a través de aprovechamientos subterráneos.

En términos generales, las salidas por flujo subterráneo se presentan en la parte sur del acuífero hacia el oriente, a la altura de San Diego Alcalá. El acuífero de la zona de estudio es de tipo libre (CONAGUA, 2002).

Variables Ambientales

Clima. El clima de la zona de estudio se clasifica como árido, desértico y extremoso; con una temperatura máxima de 44°C y una mínima de 14°C. La precipitación pluvial media anual en el municipio de Aldama es de 305.2 mm, con una humedad relativa del 45 % y un promedio de 49 días de lluvia. Los vientos dominantes provienen del oeste.

Características y uso del suelo. La zona de estudio posee mesetas y terrenos semidesérticos. El uso predominante del suelo es ganadero y agrícola. La tenencia de la tierra en su mayoría es privada con 753,150 ha, equivalentes

al 73.5 %, el régimen ejidal comprende 250,704 ha que representan el 24.5 % (Ayuntamiento-Aldama, 2018).

Muestreo y Mediciones in situ

Previo a la cosecha, el muestreo se realizó en las 5 huertas nogaleras en octubre de 2015. Bajo un muestreo aleatorio sistematizado, se muestrearon 6 árboles por huerta, tomando como unidades de muestreo, la nuez (fruto comestible y cáscara de nuez), hojas del árbol de nogal, suelo y agua de riego. Los puntos fueron seleccionados de forma aleatoria. Las mediciones *in situ* en suelo y agua de riego se realizaron con el medidor multiparametrico Hanna, modelo HI98130. Las variables medidas en suelo fueron los parámetros pH, Conductividad Eléctrica (CE), y Temperatura; para el agua de riego se midieron los mismos parámetros del suelo y se agregó el parámetro de Sólidos Disueltos Totales (SDT).

Las muestras de suelo se tomaron en un área de 20x20 cm (justo debajo del árbol muestreado) a una profundidad de 10-20 cm y se recogieron en bolsas de plástico. Las muestras se secaron al aire, se trituraron hasta polvo fino (malla 200) y se homogeneizaron. Además, las muestras de suelo se secaron a 75 ± 5°C durante 24 h a peso constante en estufa. Para las mediciones *in situ* de suelo de los parámetros ya mencionados, se tomó en un vaso de precipitado aproximadamente 50 gr de muestra de suelo del árbol a analizar, se saturó el suelo a capacidad de campo con agua destilada y se agitó, esperando

posteriormente 5 minutos para realizar las mediciones *in situ* ya mencionadas para suelo.

A su vez, se tomaron muestras de hojas del árbol de nogal y nuez (semilla que contiene la parte comestible) a una altura aproximada a 2-3 m y se guardaron en bolsas de plástico. Posteriormente, se lavaron las hojas de nogal y la nuez con agua del grifo y finalmente con agua desionizada. En este punto, la nuez se abrió y se separó en cáscara (endocarpio) y almendra, dando lugar a dos muestras distintas. Luego, se trituraron (la cáscara y almendra en un mortero de vidrio, se tamizaron en polvos finos y se secaron en estufa a 75 ± 5°C durante 24 h a peso constante.

Las muestras de agua de pozo para la huertas El Edén, Santa Lucía, Los Laureles y La Aurora, se tomaron directamente de la manguera de agua del pozo, a excepción de la huerta Viña Grande, ya que el agua de riego utilizada proviene de agua de acequia, por lo que la toma de muestra fue directamente del canal de la acequia. . A cada muestra de agua, tomada por triplicado, se le midieron los parámetros fisicoquímicos *in situ* de pH, CE, SDT y temperatura. El agua de riego de todas las huertas se colectó en garrafas de agua de 10 L y éstas se mantuvieron a temperatura de 6°C para evitar la pérdida de elementos volátiles.

La edad de los árboles de las huertas se detalla en el Cuadro 2. Es importante mencionar que el control de plagas y el sistema de fertilización de las cinco huertas son similares.

Cuadro 2. Edad de los árboles de nogal de cada huerta

Huerta	Edad de los árboles (años)				
El Edén	60				
Viña Grande	60				
Santa Lucía	35				
Los Laureles	35				
La Aurora	20-25				

Con el objetivo de comparar las muestras de la zona de estudio, con una zona en donde la corteza terrestre no contenga U (zona denominada blanco), se realizó un muestreo de nuez (almendra y endocarpio) en una huerta nogalera del municipio de Satevó.

Digestión de Muestras

Se analizaron 6 muestras por matriz: almendra (parte comestible de la semilla), endocarpio o cascara, hojas de árbol, suelo y agua de riego. La almendra fue digerida utilizando el método Muller (Muller *et al.*, 2014) Se definió por muestra la almendra comestible, la cáscara, hojas de árbol, suelo de árbol y agua de riego. Las muestras fueron seleccionadas como muestra por separado. El método de digestión se detalla en el Apéndice 3.

Análisis de Muestras por ICP-OES e ICP-MS

Las espectrometrías de ICP-OES e ICP-MS, son herramientas versátiles utilizadas para identificar elementos presentes en muestras de matriz ambiental y determinar sus concentraciones. Casi todos los elementos del sistema periódico se pueden determinar con dichas técnicas. Estas técnicas ofrecen numerosas ventajas frente a otros métodos espectrofotométricos atómicos. En el presente trabajo, la deteccion de los elementos traza y nutrientes se llevó a cabo con el sistema de Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) modelo iCAP 6500 de Thermo Scientific® (Figura 5), midiéndose los analitos: As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Pb, S, Sb, y Zn.



Figura 5. Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) modelo iCAP 6500 de Thermo Scientific.

A su vez, para la detección de U se utilizó el sistema Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) modelo NexION 300D de Perkin Elmer ® (Figura 6). Esto debido a que el ICP-OES no muestra una lectura confiable de U al presentar una interferencia con el Fe. Se utilizaron estandares de calibración NIST, se midió un blanco de calibración y de muestra. A su vez, a la lectura de cada 10 muestras se realizó la medida de un estandar con el objetivo de mantener/revisar la reproducibilidad ±3 %. El tiempo de medición por muestra fue de 4 minutos.

Determinación de Coeficiente de Distribución, Factor de Transferencia y Cociente de Riesgo

Coeficiente de Distribución (kd)

La adsorción de elementos traza y nutrientes del agua al suelo puede medirse, como ya se ha hecho mención, a través del valor del coeficiente de distribución (kd), mediante la siguiente ecuación (Unno *et al.*, 2017).

$$kd = q/Cf$$
,

donde:

q = La concentración de un elemento en específico en el suelo.

Cf = La concentración de un elemento en específico en el agua.

Factor de Transferencia (FT)

Los valores de los factores de transferencia (FT) del suelo a las plantas para diferentes hortalizas se calculan con la siguiente ecuación (Noli y Tsamos, 2016



Figura 6. Espectrometría de Masas Acoplado Inductivamente (ICP-MS) modelo NexION 300D de Perkin Elmer.

; Jolly et al., 2013; Xu et al., 2013).

FT= Cplanta/Csuelo,

donde:

C_{planta}= Concentración de un elemento en específico en el vegetal/nuez.

C_{suelo}= Concentración de un elemento en específico en el suelo.

Cociente de riesgo (HQ)

Con el fin de estimar el riesgo de ingesta de nuez, se calculó el cociente de riesgo (HQ), utilizando la ecuación reportada por Warming (Warming et al., 2015).

Absorción = $\frac{C \times consumo}{Peso \ corporal}$

HQ= <u>Absorción</u>, TDI

donde:

Absorción= Absorción de un elemento en particular por la nuez

C= Concentración de un elemento en especifico en la nuez

Consumo = Consumo de nuez por día

Peso corporal= Promedio de peso corporal (72 kg)

TDI= La tasa tolerable diaria de ingesta de un elemento en específico

Análisis Estadístico

Con el objetivo de determinar los niveles de variabilidad, asociación y comportamiento de patrones de absorción entre los elementos se utilizaron técnicas de análisis bivariado y multivariado. En principio, se realizó un Análisis de Correlaciones entre pares de variables de cada matriz analizada para los elementos traza y nutrientes, utilizando el procedimiento CORR del paquete

SAS (SAS 9.0, ver Apéndice 4). Posteriormente se realizaron Análisis Clúster con las variables fisicoquímicas de agua de riego y suelo (temperatura, pH, conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales) y con las variables químicas de concentración de nutrientes y elementos traza en agua, suelo, hoja, cáscara y almendra (ver Apéndice 2); se utilizó para estos análisis, el procedimiento CLUSTER, también del software citado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetros Fisicoquímicos en Agua de Riego y Suelo

El Cuadro 3 presenta los resultados de los parámetros fisicoquímicos del agua de riego y suelo de las huertas La Aurora, El Edén, Los Laureles, Santa Lucía y Viña Grande. Los valores de pH en agua de riego se encontraron en un intervalo de 6.7 a 8, valores dentro de los permisibles establecidos por la CONAGUA (2016) para agua de riego, los cuales son de 6 a 9.

Los valores de pH anteriormente mencionados se consideran alcalinos, atribuido a agua extraida de pozos profundos que atraviesan suelos calcáreos o con altos contenidos de roca caliza. Despúes de las precipitaciones, el lixiviado diluye la roca caliza con altas concentraciones de calcita y dolomita. Esto da lugar a un agua de riego con altas concentraciones de Ca y Mg en el agua de riego (se muestra mas adelante), con valores altos de pH. El fenómeno de descalcificación del suelo en zonas áridas es común, donde el Ca es el catión presente en mayor abundancia. Éste, es diluido por los lixiviados, lo que facilita la fijación de iones H+ para contrarrestar la carga del suelo. Este proceso produce los altos valores de pH en el suelo del área de estudio, en donde se observan valores de pH en suelo en un rango de 8.2 a 8.8, lo cual también puede ser atribuido a la baja precipitación anual en zonas áridas ó semiáridas.

Cuadro 3. Parámetros fisicoquímicos medios del agua de riego y suelo de las huertas analizadas ± desviación estándar

Agua de riego				Suelo					
Huerta	Temperatura (° C)	рН	CE (Ds*m ⁻¹)	SDT (mg*L ⁻¹)	Dureza (mg*L ⁻¹)	Temperatura (°C)	рН	CE (Ds*m ⁻¹)	
La Aurora	22.7	7.6	0.88	450	3925	29.1	8.7	0.15	
El Edén Los	22.8	7.6	1.00	500	4040	25.8	8.2	0.15	
Laureles Santa	22.5	7.7	0.18	590	5249	28.1	8.8	0.16	
Lucía Viña	21.7	6.7	0.78	390	4771	21.0	8.5	0.2	
Grande	20.4	8.0	1.12	560	4161	24.7	8.5	0.15	

Como ya se ha hecho mención, los valores de pH encontrados en el agua de riego indican posibles riesgos de salinidad, aunque este valor por si mismo no muestra cuales sales se encuentran presentes en el agua de riego.

La CE está relacionada con los SDT y, como se observa en el Cuadro 3, los valores de SDT para agua de riego están en un rango de 390 a 590 mg*L-1. El límite máximo permisible para dicho parámetro es de 500 mg*L-1 (CONAGUA, 2016). Por lo tanto, las huertas El Edén, Los Laureles y Viña Grande sobrepasan los límites establecidos por la norma. Esto tiene una implicación en los altos valores de dureza del agua de riego con un rango de 3925 a 5249 mg*L-1, lo cual indica altas concentraciones de Ca y Mg y coincide con los altos valores encontrados de CE y SDT. Lo anterior se debe a la roca caliza, presente en la corteza terrestre, la cual es diluida con las precipitaciones produciendo altos valores de dichos analitos en agua de riego y suelo.

Además, se encontraron valores de CE en el suelo en un rango de 0.15 a 0.20. La CE del suelo representa la concentración de sales solubles presentes en la solución de suelo. Para suelos agrícolas, es recomendable que el valor de CE sea bajo (1 Ds*m-1) (Barbaro *et al.*, 2017), para facilitar el manejo de la fertilización y evitar fitotoxicidad, así como un riesgo de salinidad en el suelo de los cutivos. Se observa que los valores de CE de los suelos analizados son <<1 y no representan valores que dificulten el manejo de la fertilización y disponibilidad de nutrientes.

Concentraciones de Nutrientes y Elementos Traza en Agua de Riego

El Cuadro 4 presenta los valores de las concentraciones de nutrientes y elementos traza en agua de riego de las huertas bajo estudio. Es importante mencionar que el riego de los suelos con altas concentraciones de elementos traza presentes en el agua, no solo resulta en la transferencia de dichos elementos traza del agua al suelo, si no también incrementa la biodisponibilidad hacia las plantas (Avci y Deveci, 2013). Por tal motivo, es fundamental el análisis de agua de riego del área de estudio.

Los elementos con mayor concentración en el agua de riego de las huertas analizadas fueron Ca, Na, y S, lo cual se atribuye a altas concentraciones de CaCO₃ presentes en la roca caliza. Las altas concentraciones de S se atribuyen a la presencia de yeso (CaSO₄) en el área de estudio. Al igual que el caso del Ca en la calcita, presente en roca caliza, la manifestación de la mineralización de S es alojada en una secuencia de rocas sedimentarias con altos contenidos de yeso (SGM, 2000). El S presente en el suelo es lixiviado por las precipitaciones; en el acuífero el S presente en las rocas, es diluido debido procesos hidrotermales.

Las concentraciones de Fe en agua de riego del presente estudio se encontraron en un rango de 181 a 205 mg*L-1. Un estudio en agua de riego proveniente de pozo reportó concentraciones de Fe en un rango de 15.1 a 3415 mg*L-1 (Noli y Tsamos, 2016). La presencia de Fe en agua de pozo se atribuye a que este metal está presente en el suelo y en las rocas como mineral de la

Cuadro 4. Concentración elemental (mg*L-1) ± desviación estándar (n=3) en agua de riego

Agua								
Elemento	La Aurora	El Edén	Los Laureles	Santa Lucía	Viña Grande	LP ^a , CONAGUA 2016	LP ^b , FAO 1985	LP ^c SEDUE 1989
As	4.2±0.2	1±0	ND	ND	0.5±0.01	0.4	0.1	0.1
Ca	1351±112.4	1397.9±79.4	1723.3±131.2	1464.7±171.7	1386.5±117.4	-	-	-
Cr	31.1±0.9	33.7±1.4	33.7±0.9	32.4±1.8	34.6±1.3	1	0.1	1
Fe	181.4±6.8	187.6±6.2	193.1±10.8	205±21.6	180.7±3.5	-	-	-
K	160.7±21.2	33.9±0.4	13.6±4.9	28.3±2.1	45.4±5.1	-	-	-
Mg	134.8±3.3	230.8±2.3	271.6±11.8	170.3±12.4	159.1±24.3	-	-	-
Mn	0.9±0.1	0.4±0	0.3±0.004	0.3±0.1	0.9±0.002	-	0.2	-
Na	895±12.0	892±8.5	975.5±58.5	901.3±101.8	1507.5±42.3	-	-	-
Р	7.5±1.1	ND	5.6±0.3	8±0.1	14.3±1	-	-	-
Pb	11.5±0.7	ND	8.6±0.2	4.5±0.3	ND	10	5	5
S	374.5±9.7	360.9±5	442.5±3.7	291.2±14.7	371.5±33.6	-	-	-
Sb	5.2±0.5	ND	ND	ND	ND	-	-	-
U	0.001±0.0003	0.001±0.0002	0.001±0.0002	0.001±0.0004	0.001±0.0002	-	-	-
Zn	0.5±0.01	2.7±0.3	ND	2.7±0.08	0.9±0.01	20	2	2

LP^a Límite permisible: Ley Federal de Derechos, Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales, Agua de riego. CONAGUA 2016. LP^b Límite permisible FAO 1985. LP^c Límite Permisible SEDUE 1989 Cd y Cu no detectados.

hematita (Fe₂O₃) y la limonita, (Fe₂O₃.3H₂O), dichos minerales tienen un origen hidrotermal en la zona de estudio. Es importante mencionar que no existe normado un límite permisible de Fe en agua de riego.

Las huertas La Aurora, El Edén y Viña Grande presentan valores de As de 4.2, 1.0 y 0.5 mg*L-1, respectivamente, los cuales se encuentran por encima de los límites máximos permisibles de As en agua de riego establecidos por la CONAGUA (2016) de 0.4 mg*L-1 y de 0.1 mg*L-1 establecidos por la FAO (1985) y SEDUE (1989). Los altos valores encontrados de As en agua de riego se deben a la presencia de rocas metamórficas ígneas de la región, las cuales están asociadas a altos contenidos de mineral de arsenopirita, con altos contenidos de As.

El mineral de arsenopirita presente en el suelo se lixivia debido a las precipitaciones. De esa manera el As es capaz de llegar al acuífero. Una vez en el acuífero, el As en puesto en solución debido a la influencia geotérmica de las aguas subterráneas, a las altas temperaturas en el acuífero (del área de estudio), a la disolución de minerales (por ejemplo, la oxidación de la pirita), a la desorción en el medio ambiente oxidante (propio del área de estudio) y a la desorción reductora y disolución.

En un estudio en agua de riego de un rio contaminado en Argentina se reportó un valor máximo de As de 1.43 mg*L-1 (Funes-Pinter *et al.*, 2018). Otro estudio de agua en China reportó un valor máximo de As de 0.01424 mg*L-1 en agua de riego proveniente de rio, mientras que en agua de pozo fue de 0.077

mg*L-1 (Xiao et al., 2014). Se observa que los resultados obtenidos de As en el presente estudio, se encuentran por encima registrados en estudios previos llevados a cabo en otros lugares del mundo. En el Cuadro 4, se observan valores de Cr en un rango de 31.1 a 34.6 mg*L⁻¹. Dichos valores se encuentran por encima de los valores máximos permisibles de Cr de 1 mg*L-1, según las legislaciones de CONAGUA (2016) y SEDUE(1989), respectivamentes, así como de la FAO (1985), establecido como 0.1 mg*L-1. Los altos valores encontrados de Cr en agua de riego en el presente estudio están asociados a la presencia del mineral de ferrocromita presente en granos pequeños en rocas ígneas de origen plutónico. Asimismo, están asociados a la presencia de rocas de origen sedimentario propias de la región, las cuales con el flujo de agua de lluvia se transportan soluciones con mineral de Cr, se lixivian y se disuelven en el agua en el nivel freático. Es importante mencionar que la especie de Cr (VI) es la más tóxica. La concentración obtenida en el presente estudio es de Cr total.

Un estudio en Grecia reportó un valor máximo de Cr de 0.031 mg*L-¹ en agua de riego proveniente de pozo para una zona agrícola (Noli y Tsamos, 2016). Un estudio en China reportó un valor máximo de Cr de 0.00236 mg*L-¹ en agua de riego proveniente de rio y valores de As en agua de pozo con un valor máximo de 0.021 mg L-¹ (Xiao *et al.*, 2014). Por último, un estudio en Argentina reportó valores de Cr en agua de riego proveniente de un rio contaminado en un rango de 1.67 a 11.51 mg*L-¹. Los valores obtenidos en el

presente estudio se encuentran en altas concentraciones en comparación con resultados consultados en la literatura.

En cuanto al Pb en agua, éste se encontró en la huerta La Aurora con una concentración media de 11.5 mg*L-1. De acuerdo a la legislación de la CONAGUA y FAO-SEDUE, con valores permisibles establecidos de 10 y 5 mg* L⁻¹ de Pb para agua de riego, respectivamente, el valor encontrado se encuentra por encima del límite máximo. Con base en estos mismos valores máximos permisibles de Pb en agua de riego, la huerta Los Laureles tambien se encuentra por encima del límite permisible, donde se encontraron valores de concentración de 8.5 mg*L-1 de Pb en agua de riego, según la legislación de la FAO-SEDUE. La presencia de dicho analito en el agua de pozo obedece a la presencia de mineral de PbS presente en la corteza terrestre. Dicho mineral pertenece al grupo de los sulfuros y por lo tanto, se encuentra en un medio ambiente sulfurado. De acuerdo a su evaluación geológica, este compuesto suele encontrarse con rocas con altos contenidos de carbonatos. Entonces, el mineral en el suelo se disuelve con las precipitaciones y se lixivia al agua subterranea en donde se encuentra en solución. Lo anterior es propio del área de estudio. Por ello, se encontraron altas concentraciones de Pb en el agua de riego.

Un estudio previo reportó valores máximos de Pb de 0.00218 mg*L-1 en agua de riego proveniente de rio y valores de Pb de 0.00435 mg*L-1 en agua de pozo (Xiao *et al.*, 2014).

El Sb en agua de riego en la huerta La Aurora, se encuentra en una concentración media de 5.2 mg*L-1. En cambio, en las huertas Los Laureles, El Edén, Santa Lucía y Vina Grande no se detectaron concentraciones de dicho analito en agua de riego. Es importante mencionar la alta toxicidad de dicho analito, sin embargo no existe un límite permisible de Sb en la legislación para agua de riego. A su vez las concentraciones de Sb que se disuelven en agua son generalmente bajas, la solubilidad del mineral de valentinita (Sb₂S₃) en agua, se incrementa en valores de pH básicos en agua en un rango de 9 a 10. Sin embargo, el Sb₂O₃, presente en rocas ígenas con el mineral de Sb₂S₃ en menor proporción, puede disolverse en agua como 2Sb(OH)₃ en un rango de pH de 1.5 a 12 con una temperatura de 25°C (Herath et al., 2017). Por ello, se atribuye el alto valor de Sb encontrado en la huerta La Aurora a dicho proceso de disolución. A su vez, es importante mencionar la similitud química del Sb y el As, de tal manera que el Sb coexiste con el As en la naturaleza del medio ambiente y la presencia de As en el agua indica la posible presencia de Sb (Herath et al., 2017).

Un estudio reportó un valor máximo de Sb de 0.00178 mg*L-¹ en agua de riego proveniente de un rio (Xiao *et al.*, 2014). Además, un estudio reciente en España reportó un valor máximo de Sb de 0.0052 mg*L-¹ en agua de riego. Como se observa, el valor reportado de Sb en el presente estudio es un valor alto para un elemento altamente tóxico para el medio ambiente y la salud humana.

Los elementos traza mencionados As, Cr Sb y Pb son altamente tóxicos para el medio ambiente y se encuentran por encima de los límites permisibles para agua de riego. Dichos elementos traza presentan una alta solubilidad en el agua y por tal razón se encentraron en altas concentraciones en el agua de riego del presente estudio; con excepción del Sb, el cual no tiende a ser soluble en agua.

Adicionalmente, en el cuadro 4 se observa que las concentraciones de Mn en agua de riego del presente estudio se registraron en un rango de 0.3 a 0.9 mg*L-1. Dichos valores se encuentran por encima del límite máximo permisible de 0.2 mg*L-1 (FAO, 1985). La presencia de Mg en el agua de riego del presente estudio se atribuye a las altas concentraciones de calcita y dolomita en las rocas calizas de la región. Este tipo de rocas poseen altas concentraciones de Mg, el cual es soluble en agua.

Un estudio reportó valores de Mn en agua de riego proveniente de un rio, en un rango de 0.0446 a 0.219 mg*L-1 (Funes-Pinter *et al.*, 2018). Por otra parte, Margenat *et al.* (2017) reportaron un valor máximo de Mn en agua de riego de 0.063 mg*L-1 (Margenat *et al.*, 2017). Finalmente, un estudio en China reportó valores máximos de Mn en agua de riego proveniente de rio de 0.2 mg*L-1, y en agua de pozo de 0.458 mg L-1 (Xiao *et al.*, 2014). Es importante mencionar que el Mn no representa un riesgo a la salud humana. Sin embargo, altas concentraciones de Mn en agua de riego pueden ser transferidas al suelo. En

dicha matriz puede oxidarse y es capaz de absorber especies de As (Hartley *et al.*, 2004).

Concentración de Nutrientes y Elementos Traza en Suelo

La movilidad de elementos traza en suelos es compleja y puede atribuirse a diversos factores como: las propiedades fisicoquímicas, especies químicas, el clima, la actividad biológica y sus interaccciones (Funes-Pinter *et al.*, 2018). El presente estudio se enofoca en la movilidad de nutrientes y elementos traza de acuerdo a las propiedades fisicoquímicas (pH, CE, concentraciones de los analitos), geomorfología de la zona de estudio y variables climaticas.

Por otra parte, la materia orgánica presente en el suelo contiene grupos funcionales que pueden formar complejos con los metales. Dichos complejos pueden afectar las propiedades físicas y químicas de los metales. De esta forma, la complejación afecta la movilidad, la sorción en suelos y la biodisponibilidad de los elementos (Bednar *et al.*, 2007).

Las concentraciones de nutrientes y elementos traza en suelo de las huertas del objeto de estudio se muestran en el Cuadro 5. Tambien se observan valores de concentraciones de suelo de la salida a Cd. Cuahtemoc, Chihuahua. Esto se realizó con el objetivo de comparar los valores del área de estudio, con un área denominada blanco. Se observa (Cuadro 5) que el suelo presenta altas concentraciónes de Fe, Ca, K, Mn, Na, P, S, y Zn.

Cuadro 5. Concentración elemental en suelo. Concentración $(mg*kg^{-1}) \pm DE (n=6)$

Suelo							
Flamouta	I a Assurana		Lauralaa	Conto Lucía	Vi≅ - Onemale	Blanco	Due mandie Contone to mante
Elemento	La Aurora	El Edén	Laureles	Santa Lucía	vina Grande	(Cuauhtémoc)	Promedio Corteza terrestre
As	7.7 ± 0.4	13±1.1	12.7±1.3	12.2±0.4	12.8±1.2	2.3±0.1	1.3
Ca	6671±491	8121±238	6830±389	6444±311	8003±265	7348±0	25900
Cd	2.7±0.3	3.2±0.3	2.4±0.3	2.4±0.5	3.1±0.4	1.3±0.1	0.53
Cr	48.3±1.1	46.2±2.9	46.2±3.6	38.9±2	44.5±1.3	36.5±1.5	130
Cu	10.7±1.1	21.2±1.9	10±1.4	7.5±0.3	15.6±1.7	ND	60
Fe	17753±1372	20358.2±787	16478.2±1113.2	17896.6±986.5	19482±1642	18242±1071	58100
K	4682.3±477	5244±480	3332.3±210	3770±160	5109±195	4000±204	16900
Mg	4000±469	5751±520	4178±159	4487±485	5806±209	6625±93	12600
Mn	499±9	508.8±34	375±11	396±32	510±15	448±44	1700
Na	492±46	520.8±38.2	504.6±47.3	498.9±10.3	515.7±43.3	809.1±11.1	7100
Р	383±12	2256±183.9	437±33.5	411±89.5	2178±32.7	537.7±27.5	957
Pb	ND	45.2±5	28.1±2.4	30.6±2.7	47.4±2.7	10.2±0.6	30
S	195±1	304±18	202±14	135±29	300±14	67.7±8.6	5800
Sb	6.8±1.4	7.9±1.6	6.4±1.2	7±1.5	8±1.1	ND	7
U	1.5±0.03	0.407±0.01	1±0.02	0.860±0.03	1.3±0.02	0.5±0.02	0.12
Zn	82.4±0.3	146.7±7.8	61.5±3.1	60.6±8.1	148.5±5.5	48.3±2.4	208

^a Valores de promedios internacionales de concentraciones en suelo (Kabata-Pendias 2011).

La presencia de nutrientes Fe, Ca, K, Mn, Na, P, S, y Zn en el suelo pueden atribuirse a la naturaleza de la corteza terrestre. Sin embargo, tambien puede ser atribuido al uso de ferilizantes en el suelo, los cuales pueden tener altas concentraciones de sulfato de amonio ((NH₄)2SO₄), nitrato de calcio (Ca(NO₃)₂), nitrato de magnesio (Mg(NO₃)₂), sulfato de magnesio (MgSO₄·7H₂O), fosfato monopotasico (KH₂PO₄), nitrato de potasio (KNO₃) y sulfato de potasio (K₂SO₄).

El contenido de Fe en suelo es mayor al promedio en peso de 5 % en la corteza terrestre, lo cual nos indica un enriquecimiento de este metal ya sea por adición en fertilizantes o aditivos para el cultivo. Esto es corroborado con lo encontrado en suelos de ambientes áridos, donde se ha reportado un promedio de 3 % en peso (Badawy *et al.,* 2017). Así mismo, estos autores reportan valores de concentración de Ca de hasta 11 % de peso en suelo, con una razon de Fe/Ca de 0.2, mientras que en este trabajo es de magnitud mayor a 2.5.

El presente estudio presenta concentraciones de As en suelo en un rango de 7.7 a 13 mg*kg-1. La corteza terrestre tiene una concentración media de As de 1.3 mg*kg-1 (Badawy *et al.*, 2017), por lo que los valores encontrados de As en suelo del presente estudio se encuentran por encima de la concentración media a nivel mundial. La zona denominada blanco presenta bajos valores de As de 2.3 mg*kg-1, en comparación al área de estudio el valor es menor; sin embargo, el blanco se encuentra también por encima del valor medio internacional. Lo anterior se atribuye a la presencia en el suelo del

mineral de FeAsS, que se encuentra presente en las rocas ígenas metamórficas de la zona de estudio.

Los elementos traza As, Cr, Sb, Pb son puestos en solución en el suelo a valores de pH alcalinos. Por ello, dicho parámetro tiene una alta implicación en la solubilidad de los elementos traza en el suelo, y por lo tanto se encuentra disponibles para el árbol de nogal.

El Mn es un elemento escencial, en el presente estudio el Mn en suelo se encuentra en un rango de 375.2 a 509.8 mg*kg-1. El promedio mundial de Mn en la corteza terrestre es de 1700 mg*kg-1 (Badawy *et al.*, 2017) y la concentración media de Mn en el blanco de estudio fue de 447.8 mg*kg-1. Como se observa, los valores de Mn del presente estudio se encuentran por debajo del promedio mundial en suelo, lo cual se atribuye a que en en suelos alcalinos el Mn forma sales poco solubles. Por otra parte, un estudio en una zona agrícola de papa reportó valores de Mn en un rango de 271 a 754 mg*kg-1 (Neves *et al.*, 2012).

El contenido natural de Cr en suelo varía ampliamente. Esto se atribuye a la roca a la cual se forma dicho analito. La abundancia promedio de Cr en la corteza terrestre es de 100 mg*kg⁻¹ (Rangel *et al.*, 2015). El Cr en suelo en el presente estudio se encuentra en un rango de 38.9 a 48.3 mg*kg⁻¹. Se observa que el contenido de Cr en suelo en el presente estudio se encuentra por debajo del promedio de abundancia de Cr en la corteza terrestre. El contenido de Cr en el blanco de estudio fue de 36.5 mg*kg⁻¹. Llos valores obtenidos de Cr en las

huertas nogaleras y el del blanco pertenecen a la misma población, según el análisis estadístico. A su vez, un estudio en una zona agrícola contaminada por riego con agua recuperada en Turquía reportó valores de Cr en un rango de 26 a 149 mg*kg⁻¹ (Avci y Deveci, 2013). Así mismo, un estudio de una zona agrícola cercana (2 km) a una central electrica a base de carbón en Grecia, reportó valores de Cr en suelo en un rango de 156-810 mg*kg⁻¹ (Noli y Tsamos, 2016). Un estudio en un área agrícola de cebolla y parra en Argentina reportó un valor máximo de Cr en suelo de 2596 mg*kg⁻¹. Dicha zona agrícola es regada con agua de un rio contaminado (Funes-Pinter *et al.*, 2018).

El Sb en suelo en el presente estudio se encontró en un rango de de 6.4 a 8 mg*kg-1. El valor de la concentración a nivel internacional de Sb en rocas mineralizadas y suelo varía en un rango de 0.15-2 mg*kg-1 y 0.3-7 mg*kg-1, respectivamente. Se observa que los valores de Sb en suelo del presente estudio son altos en comparación a las medias internacionales. Por otra parte, no se detecto la presencia de Sb en el suelo de la zona denomiada blanco. La alta concentración de Sb en suelo del área de estudio se atribye a que el mineral de Sb₂S₃ se disuelve en suelo en valores de pH alcalinos en un rango de 8 a 10. Es importante hacer notar los altos valores de pH encontrados en suelo en el presente estudio en un rango de 8.2 a 8.8. A su vez, los cationes Ca+2 y Mg+2 se encuentran asociados en incrementar la disolución de Sb que se encuntra de manera natural en la corteza terrestre como Sb₂S₃, lo cual también se atribuye a los altos valores encontrados de Sb en suelo (Herath *et al.*, 2017).

Un estudio en Alemania en un área agrícola contaminada debido a su cercanía a una mina, reportó un valor máximo de Sb en suelo de 486 mg*kg⁻¹ (Hammel *et al.*, 2000). Dicho valor es superior al valor de Sb en suelo del presente estudio.

En el Cuadro 5 se observan los valores de concentraciones de los elementos traza Cd, Cr, Pb y U de la zona donominada blanc. Dichas concentraciones representan valores altos para una zona no agrícola.

Por otra parte, (Cuadro 5), se observan los valores de concentraciones promedios internacionales de los elementos analizados. Se realizó un análisis estadístico para determinar si las concentraciones del presente estudio pertenecen a la misma población de las concentraciones internacionales. Se encontró que las concentraciones de los P, Pb, Sb y U en suelo del presente estudio corresponden a los valores medios internacionales reportados. Para los elementos As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, y Zn, el análisis estadístico mostró diferencias significativas entre las poblaciones del presente estudio y las medias internacionales, por lo que no pertenecen a la misma población. Lo anterior se atribuye a que la corteza terreste, de manera natural y debido a la geología/geoquímica y condiciones climáticas propias de cada área a nivel internacional, presenta diversas carcateristicas en el suelo y por lo tanto diversas concentraciones de estos nutrientes y elementos traza. Para el caso del As, el promedio de concentración del presente estudio fue mayor al promedio internacional. Lo anterior es atribuido a que la zona de estudio posee altos contenidos de depósitos minerales de Arsenopirita presente en rocas ígenas, las cuales debido a los procesos de intemperismo han producido la presencia de dicho analito en el suelo.

Las concentraciones medidas en el presente estudio de elementos traza en suelo como el caso del As, Cr, Pb y Sb son consideradas altas, con lo cual puede existir posteriormente movilidad a las plantas.

Se compararon las concentraciones obtenidas en suelo, con valores determinados por del Servicio Geológico Mexicano (SGM) para los analitos As, Cu, Fe, Pb, Sb y Zn en sedimentos de arroyo, en un área cercana a la zona de estudio, aproximadamente a 3 km. El Cuadro 6 muestra una comparación de los resultados obtenidos, con los valores reportados por el SGM. El As en suelo se encuentra en un rango de 7.7 a 13 mg*kg⁻¹, mientras que el rango reportado por el SGM es de 10.33-14.46 mg*kg⁻¹ (SGM, 2000).

Con la finalidad de determinar, si existen diferencias significativas entre las medias de las concentraciones reportadas en suelo, con las concentraciones medias reportadas por el SGM, se realizaron Prueba de t de Student, con criterio de probabilidad de error menor o igual al 0.05 para rechazar las hipótesis de nulidad de diferencias. No se encontraron diferencias significativas en las medias de los analitos mencionados. Es decir, los valores encontrados en el presente estudio, corresponden a lo reportado por el SGM en muestras de suelo. En esta matriz, la única tendencia de correlación que se observó fue entre el Ca y Pb (r=0.75).

Cuadro 6. Comparación de amplitud en suelo, presente estudio y valores del SGM

Elemento	Amplitud presente estudio (mg*kg ⁻¹)	Amplitud SGM (mg*kg ⁻¹)
As	7.7-13.0	10.3-14.5
Cu	7.5-21.2	6.2-13.3
Pb	0.0-47.4	31.9-43.4
Sb	6.4-8.0	1.4-20.0
Zn	61.0-149.0	48.8-96.9

Ambos elementos presentan estados de oxidación 2+, para lo cual se sugiere que éstos pueden estar en forma de carbonatos y sulfuros en suelo.

Concentraciones de Nutrientes y Elementos Traza en Nuez Pecanera

En este estudio, las concentraciones de As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, Pb, S, Sb, U y Zn (mg*kg⁻¹) fueron determinadas (Cuadro 7) en muestras de nuez pecanera (*Carya Illinoinensis*) de huertas de nogal (La Aurora, El Edén, Santa Lucía, Los Laureles y Viña Grande) del municipio de Aldama Chihuahua, México.

Se observa en el Cuadro 7 los resultados de nutrientes y elementos traza para nuez para un área nogalera del municipio de Satevó, Chihuahua (zona denominada blanco, por no ser zona uranífera). El análisis de las muestras de nuez de Satevó se realizó con el objetivo de comparar los valores de dicha zona con los valores del área de estudio en Aldama Chihuahua. Es importante mencionar que las muestras de las huertas del área de estudio de Aldama no presentaron concentraciones de Cd. Sin embargo, las muestras de nuez de Satevó si presentaron concentración media de Cd de 1.6 mg*kg⁻¹, sobrepasando el límite permisible de Cd en frutas de 0.05 (FAO/WHO, 2001). A su vez, las muestras de Satevó presentaron los valores más altos de Cu, con un valor medio de 22.3 mg*kg⁻¹; sin embargo y de acuerdo a la FAO/WHO, el valor máximo permisible de Cu en frutas es de 4.5 mg*kg⁻¹ (FAO/WHO, 2001), por lo

Cuadro 7. Concentración de nutrientes esenciales y elementos traza en nuez. Concentración (mg*kg-1) ± desviación estándar (n=6)

Nuez						
Huerta	La Aurora	El Edén	Laureles	Santa Lucía	Viña Grande	Bco. Satevó
As	1.1	ND	ND	1±0.3	ND	ND
Ca	1466±251.5	770±99.4	865.7±235.7	886±112.7	850.2±40	346.5±48.5
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	1.6±0.3
Cr	8.5±2	8.3±0.7	10±0.9	9.9±1.8	8±0.3	7±0.5
Cu	3.5±1.9	0.5±0.06	6.3±2.6	2.2±0.7	4.6±1.1	22.3±1
Fe	74.7±3.5	76.5±9.3	75.1±6.8	85.7±6	90.2±10.4	116.5±7
K	5794±449.6	4055±458.8	4456.9±220.2	4053±277.1	3925.6±578	4553.9±46.7
Mg	1543.4±131.1	1268.2±220.3	1383.5±117.4	1340±83.1	1578.8±238.7	1144±30.6
Mn	63.8±11.4	73±9.7	33.4±7.6	56.4±9.6	36.4±13.2	35.8±5.4
Na	217.2±13.2	197.8±18.6	210.5±17.8	201.5±15.4	203.5±7.1	148.7±2.1
Р	3292.8±243.8	2696±488.6	3050±244.3	2825.7±292.8	3040±343.7	2706±69.5
s	1155±56.6	991.9±166.7	1144.1±85.5	1018.7±176.5	1140.2±171.8	1067.2±47.92
Sb	5.3±1.8	2.4±0.02	1.3±0.7	2±0.6	1.7±0.8	ND
U	ND	0.037±0.002	0.062±0.003	0.042±0.001	0.067±0.004	0.032±0.002
Zn	74.6±5.4	64.4±11.2	60.9±7	44.9±7.4	58.7±16.6	37.5±1.9

Pb no detectado en esta matriz

que el valor de las muestras de Satevó se encuentra por encima del límite permisible. Por último, las muestras de nuez de Satevó no presentaron concentración de Sb, a diferencia de las muestras del área de estudio de Aldama.

De manera general, elementos tales como Cr, Cu, Fe, K, Mg, P, S, Sb, U, y Zn fueron encontrados en la nuez del área de estudio en Aldama Chihuahua. Es importante mencionar que el Pb no fue encontrado en esta matriz.

As

El valor más alto encontrado de As corresponde a 1.1 mg*kg⁻¹ de la huerta La Aurora. Por otra parte, la huerta Santa Lucía reporta un valor medio de 1 mg*kg⁻¹. Dichos valores se encuentran por encima del valor máximo permisible de Arsénico de la FAO/WHO, el cual corresponde a 1 mg*kg⁻¹en frutas (FAO/WHO, 2001). Estudios previos han reportado contenido de Arsénico de 0.01 mg*kg⁻¹ en papa y en berenjena de 0.2 mg*kg⁻¹ (Alam *et al.*, 2003). Un estudio reciente en Bangladesh reportó una concentracion media de As de 0.2 mg*kg⁻¹en vegetales (Islam *et al.*, 2015). Sin embargo, en un estudio en Brasil se reportó contenido de As en nuez pecanera de 2.38 mg*kg⁻¹ (Muller *et al.*, 2014).

Ca

En el presente estudio el contenido de Ca mas bajo fue de 770 mg*kg⁻¹ y el mas alto de 1466 mg*kg⁻¹. Dicho valor corresponde a la Huerta La Aurora. Como ya se ha mencionado, dicha huerta tiene los árboles más jovenes con

una edad media de 20 años, por lo que la alta absorción de Ca se atribuye a la etapa fenológica del cultivo, que corresponde a árbol en crecimiento. Por otra parte, un estudio en España reportó un valor de Ca de 507 mg*kg⁻¹ para nuez pecanera y de 1889 mg*kg⁻¹ en avellana (Moreda-Piñeiro *et al.*, 2016).

Cr

El contenido mas bajo y mas alto de Cr en este estudio fue de 8 mg*kg⁻¹ y 10 mg*kg⁻¹, respectivamente. Las concentraciones de Cr en nuez reportadas en el presente estudio se encuentran por encima del valor maximo permisible de Cr, según la FAO/WHO de 1.0 mg*kg⁻¹ en frutas (CODEX, 2001), de tal manera que los valores encontrados en el presente estudio se encuantran hasta 10 veces por encima del valor de referencia establecido por la FAO/WHO. Estudios previos en nuez pecanera en Grecia reportaron un valor de Cr de 0.53 mg*kg⁻¹ (Momen *et al.*, 2007). En estudios de vegetales se reportó un valor en frijol de 1.11 mg*kg⁻¹ y en zanahoria de 0.296 mg*kg⁻¹ (Shaheen *et al.*, 2016). Por último, un estudio en una zona en India, contaminada por una mina de U, reportan valores de Cr en tomate de 1 mg*kg⁻¹, plátano de 1.5 mg*kg⁻¹ y papaya de 2.4 mg*kg⁻¹ (Basha *et al.*, 2014).

Cu

El Cu es un elemento escencial para procesos fisiologicos; sin embargo, dicho analito absorbido en exceso puede considerarse un elemento tóxico que conduce a la inhibición del crecimiento (Alaoui-Sossé *et al.*, 2004). En el presente estudio, el contenido de Cu varió en un rango de 0.5 a 6.3 mg*kg⁻¹ en

las muestras de nuez pecanera. El límite máximo permisible de Cu en frutas de acuerdo a la FAO/WHO es de 4.5 mg*kg-1. Por lo tanto, las muestras de las huertas Los Laureles y Viña Grande se encuentran por encima del valor de referencia de la FAO/WHO. Un estudio reciente reportó valores de Cu en plátano de 0.946 mg*kg-1 y en mango un valor de Cu de 7.891 mg*kg-1 (Shaheen N., 2016). Por otro lado, un estudio en nuez pecanera en Brasil reporta un valor de Cu de 13.5 mg*kg-1. Otros estudios en nuez pecanera en Grecia realizados y en España por Momen *et al.* (2007) y Moreda-Piñeiro *et al.* (2016), reportan valores de Cu de 17 y 4.9 mg*kg-1, respectivamente.

Fe

Los valores encontrados en el presente estudio en nuez pecanera para Hierro se encuentran en el rango de 74.7 a 90.2 mg*kg-1. Momen *et al.* (2007) reportan un valor de Fe de 45 mg*kg-1en nuez pecanera, 69.9 mg*kg-1 en cacahuate, 76 mg*kg-1 en avellana y 39.5 mg*kg-1 en almendra. Por otra parte, Moreda-Piñeiro *et al.* (2016) reportaron un valor de Fe de 21.5 mg*kg-1 para nuez pecanera.

K

Las concentraciones de K en nuez pecanera encontradas en el presente estudio se encuentran en un rango de 3925.6 a 5794 mg*kg⁻¹. En la literatura se reportó un valor de 31900 mg*kg⁻¹ en tomate, 46100 mg*kg⁻¹ en perejil y 45600 en pepino mg*kg⁻¹ (Noli y Tsamos, 2016). Sin embargo, un estudio en

nuez pecanera en España reportó un valor de K de 4366 mg*kg⁻¹ (Moreda-Piñeiro *et al.*, 2016).

Mg

El valor mínimo y máximo de Mg en nuez pecanera determinadas en el presente estudio se encuentran en un rango de 1268.2 a 1578.8 mg*kg⁻¹. En un estudio en nuez de Brasil se reportó un valor de Mg de 3778 mg*kg⁻¹ y en almendra de 2434 mg*kg⁻¹ (Moreda-Piñeiro *et al.*, 2016). Finalmente, un estudio en nuez pecanera reportó un valor de Mg de 1330 mg*kg⁻¹ (Momen *et al.*, 2007).

Mn

El valor de Mn mínimo y máximo encontrado en este estudio en nuez pecanera fue de 33.4 y 73 mg*kg⁻¹, respectivamente. Un estudio reportó un valor de Mn de 10.7 mg*kg⁻¹ en nuez de Brasil (Moreda-Piñeiro *et al.*, 2016). En la literatura se reportó un valor de Mn de 6.06 mg*kg⁻¹ en mango, de 16.319 mg*kg⁻¹ en tomate, de 24.76 mg*kg⁻¹ en berenjena y de 28.352 mg*kg⁻¹ en frijol (Shaheen *et al.*, 2016).

Ρ

La concentración de P en el presente estudio de nuez pecanera, varió en un rango de 2696 a 3292.8 mg*kg⁻¹. Un estudio en nuez pecanera reportó un valor de P de 2636 mg*kg⁻¹ (Moreda-Piñeiro *et al.*, 2016).

S

El S mínimo y máximo encontrado en nuez pecanera fue de 991.9 y 1155 mg*kg⁻¹, respectivamente. Un estudio de S en avellana y almendra reportó un valor de 1760 y 2698 mg*kg⁻¹ (Gunduz&Akman, 2014).

Sb

La concentración de Sb fue en el rango de 1.3 a 5.3 mg*kg⁻¹. Un estudio en una zona agrícola contaminada por dicho analito en Alemania reportó valores medios de Sb para maíz de 0.58 para col 0.17, para espinacas de 0.043 y para perejil de 0.24 mg*kg⁻¹ (Hammel *et al.*, 2000). Es importante mencionar que dichos valores se encuentran por debajo de los valores encontrados en el presente estudio en nuez pecanera.

U

El U en nuez pecanera fue en un rango de 0.037 a 0.067 mg*kg-1. Un estudio en vegetales reportó un valor 0.00081 mg*kg-1 de U en Sandía (Al-Kharouf *et al.*, 2008). En otro estudio en vegetales se reportaron valores de U en trigo de 0.125 mg*kg-1, en pimienta de 0.031 mg kg-1, en cebolla de 0.113 mg*kg-1, en berenjena de 0.077 mg*kg-1 y pimiento de 0.057 mg*kg-1 (Al-Hamarneh *et al.*, 2016). Un estudio de una zona contaminada en Portugal reportó valores de U en papa en un rango de 0.0691 a 0.5895 mg*kg-1 (Neves *et al.*, 2012). Se observa en los resultados de los valores que los vegetales que crecen en suelo presentan los valores de U más altos.

Zn

La concentración media de Zn en el presente estudio estuvo en el rango de 44.9 a 74.6 mg*kg⁻¹ en nuez pecanera. Un estudio en nuez pecanera reportó un valor de Zn de 22.6 mg*kg⁻¹ (Momen *et al.*, 2007). Por otra parte, Muller *et al.* (2014) reportó un valor de Zn de 26 mg*kg⁻¹ en nuez pecanera. Finalmente, un estudio en frijol reportó un valor de 4.75, en cebolla de 3.449, en papa de 3.019 y en tomate de 2.0 mg*kg⁻¹. Un estudio de una zona severamente contaminada con As en Bangladesh reporta un valor de Zn de 50 mg*kg⁻¹ en espinacas y cilantro (Rahman *et al.*, 2013).

Concentraciones de Nutrientes y Elementos Traza en Hoja

Las concentraciones de nutrientes y elementos traza en hojas de nogal fueron determinadas para las huertas: La Aurora, El Edén, Santa Lucía, Los Laureles y Viña Grande del municipio de Aldama Chihuahua, México (Cuadro 8). De manera general, los elementos en hoja fueron encontrados en el siguiente orden de abundancia: Ca, K, Mg, S, y P > 1000 mg*kg⁻¹; Mn, Zn, Fe, Na, y Cr > 100 mg*kg⁻¹; Cu, As, y Pb > 10 mg*kg⁻¹; y finalmente Sb y U < 1000 mg*kg⁻¹.

Los elementos como el Ca, Fe, Mg, y Na son nutrientes y micronutrientes para el desarrollo del árbol de nogal. A medida que el desarrollo del árbol aumenta, existe una mayor translocación de estos elementos a las partes aereas del nogal. Así mismo, resultados de elementos traza tales como As, Cr, Pb y Sb, en hojas de nogal, muestran una tendencia de correlación positiva

Cuadro 8. Concentración de metales esenciales, traza y uranio en hoja de nogal. Concentración (mg*kg-1) ± desviación estándar (n=6)

Huerta	La Aurora	El Edén	Laureles	Santa Lucía	Viña Grande
As	ND	14.2±3.2	5.3±1.0	10.3±1.8	14.6±3.7
Са	16301.3±228	17808±0	18036.5±330.4	18704.7±237.5	18720.5±67.4
Cd	0.7±0.3	ND	ND	ND	ND
Cr	2.5±0.6	61.2±3.9	75.7±2	73.5±4.7	53.3±2
Cu	16.2±1.2	12.9±2	16.2±2.1	10.2±1.9	10.7±1.6
Fe	282.2±21.2	566.9±37.6	656.2±13.0	669±70.3	583.5±95.3
K	12143.2±2305.2	11996.5±1948.7	24541.3±1893.5	18505.3±2323	13643.2±1568.9
Mg	3691.3±250.3	4408±293.9	5053.2±719.3	6275.5±620.5	5622.8±680.2
Mn	935.8±100.7	753.4±121.8	241±39.4	512.7±113.2	319.7±55.3
Na	231.6±65.9	561.8±42.1	383.5±13.1	563.3±14	424.5±42.5
Р	1186.4±98.6	1589.8±252.3	2325.5±317.2	2684.8±366.2	1876.8±104.6
Pb	4.7±2.9	8.6±0.9	13±4	13.8±1.4	11.6±2.6
S	1559.3±77.5	2321.3±191.6	2805.8±424	2791.9±127.6	2399.3±74.3
Sb	1.9±0.9	8.1±1.2	9.1±1.7	5.6±1.5	0.5±0.4
U	0.20±0.01	0.182±0.06	0.148±0.03	0.104±0.07	1.3±0.02
Zn	375.6±16.3	535.9±0.5	48.6±2.6	181.5±28.5	43.6±10.3

(realizado un análisis estadístico) entre la edad de los árboles y la presencia de estos en las hoja. Lo anterior también puede ser atribuido a que los nogales se encuentran en una zona semiárida, la cual reporta altas concentraciones de sales presentes en suelo, principalmente CaCO₃ con altos contenidos de carbonatos. Dichos contenidos de carbonatos limitan la disponibilidad de estos micronutrientes. Por ello, una práctica acostumbrada es la adición de Fe, P, N, y Zn mediante asperción foliar (FAO, 2002).

Se observa en el Cuadro 8, altas concentraciones de As en la hoja del árbol de nogal con concentraciones en un rango de 5.3 a 14.6 mg*kg⁻¹. Tambien se observa que para la huerta La Aurora no se detectó concentración de dicho analito. Es importante mencionar, que valores altos de pH solubilizan el As en el suelo y puede encontrarse disponible para las plantas (Ferguson y Gavis, 1972), recordando que el As en suelo se encuentra en un rango de 7.7 a 13 mg*kg⁻¹, por lo que los valores de As en hojas son mayores a los encontrados en suelo en el presente estudio. Un estudio en Argentina reportó valores de As en hojas de parra de 190 mg*kg⁻¹ (Funes-Pinter *et al.*, 2018). Otro estudio, especificamente en hojas de pinos, reportó valores de As en hojas de 0.60 mg*kg⁻¹ para arce real, 0.54 mg*kg⁻¹ para abedul llorón, 0.62 mg*kg⁻¹ para tilo norteño y 1.03 mg*kg⁻¹ para castaño de indias (Tomasevic *et al.*, 2011). Por otra parte, Deljanin et al. (2016) reportaron valores de As en hojas de arce real de 0.3 mg*kg⁻¹. Finalmente, un estudio en pinos de Turquía, reportaron valores de As en pino de 2.5 mg*kg-1. Los valores reportados en el presente estudio en hoja de nogal sobrepasan la mayoría de los valores de As en hojas en otras especies vegetales. Lo anterior se atribuye a los valores alcalinos de pH en suelo, los cuales solubilizan los elementos traza en el suelo y de esa manera se encuentran disponibles para el nogal.

El Cr no se transloca facilmente en las plantas. El factor más importante para dar lugar a la translocación es el pH, el culal debe estar en un rango de 6 a 8. En un rango diferente el Cr es precipitado como Cr(OH)₃ y generalmete no esta disponible para las plantas (Avci y Deveci, 2013). Sin embargo, en el presente estudio el pH del suelo se encuentra en un rango de 8.18 a 8.79. A su vez, dicho analito en hojas de nogal en el presente estudio se encuentra en un rango de 53.3 a 75.7 mg*kg⁻¹. La huerta La Aurora presenta una concentración media de Cr de 2.5 mg*kg-1 es posible que la baja concentración de Cr en dicha huerta sea atribuido a la edad joven de los árboles; es decir, el momento del desarrollo del árbol de nogal tiene una importancia significativa en la translocación de elementos traza en las hojas de nogal. Es importante mencionar la concentración de Cr en suelo en el presente estudio se encuentra en un rango de 38.9 a 48.3 mg*kg⁻¹, de tal manera que se la concentración de Cr en hojas de nogal es mayor que la concentración de Cr en suelo. A su vez, un estudio en Argentina en una zona contaminada con elementos traza, reportó en hoja de parra un valor de Cr en hojas de 3003.1 mg*kg-1 (Funes-Pinter et al., 2018).

Por otra parte, un estudio de monitoreo de elementos traza en pinos reportó valores de Cr en hojas de abedul llorón de 3.07 mg*kg⁻¹, en arce real de 2.37 mg*kg⁻¹, en tilo norteño de 2.40 mg*kg⁻¹ y en castaño de indias de 1.95 mg*kg⁻¹ (Anicic *et al.*, 2011). De la misma manera, un estudio reciente de monitoreo de elementos traza reportó valores de Cr en hojas de arce real de 1.1 mg*kg⁻¹ (Deljanin *et al.*, 2016).

El Pb en hojas de nogal se encuentra en un rango de 4.7 a 13.8 mg*kg⁻¹. Un estudio en Serbia reportó valores de Pb en hojas de castaño de indias de 21.5 mg*kg⁻¹ y en hojas de tilo de 17.5 mg*kg⁻¹ (Anicic *et al.*, 2011). Otro estudio reportó valores de Pb en hojas de arce real de 7.98 mg*kg⁻¹, en abedul llorón de 4.05 mg*kg⁻¹, en tilo norteño de 4.22 mg*kg⁻¹ y en castaño de indias de 3.77 mg*kg⁻¹ (Deljanin *et al.*, 2016). Los valores de Pb en hojas reportados en la literatura, son similares a los reportados por el presente estudio en hojas de nogal.

Por último, otro elemento traza que se encuentra en alta concentración en el presente estudio en hojas de nogal es el Sb, el cual registró en un rango de 0.5 a 9.1 mg*kg-1. Un estudio en una zona agricola contaminada con Sb, reportó dicho analito en hojas de vegetales en hojas de maíz salado en un rango de 0.31 a 1 mg*kg-1, en hojas de zanahoria en un rango de 0.17 a 0.80 mg*kg-1, en hojas de planta de azucar en un rango de <0.02 a 0.07 mg*kg-1 y en hojas de planta de maíz en un rango de 0.06 a 0.35 mg*kg-1 (Hammel *et al.*, 2000). Es importante hacer mención que en la literatura es poca la información

de estudios de Sb. Por otra parte, los valores enconcontrados en el presente estudio de Sb en hojas de nogal son considerados altos, por encima de valores de sitios contaminados con Sb.

Los resultados de elementos traza en hojas de nogal muestran una correlación lineal significativa (análisis estadístico en SAS) entre la edad de los árboles y la translocación de elementos traza en las hojas de nogal. De tal manera que a a medida que el desarrollo del árbol aumenta, existe una mayor translocación de elementos los traza As, Cr, Pb y Sb en las hojas de nogal. Sin embargo, para el caso del Cd el efecto es inverso, ya que los resultados muestran una concentración media de Cd en la huerta la Aurora de 0.7 mg*kg⁻¹, y no se detectó concentración de dicho analito en las demás huertas analizadas.

Por lo anterior, dichos resultados sugieren que las hojas de nogal se comportan como hiperacumuladoras de elementos traza (As, Cr, Pb y Sb); como ya se ha hecho mención, atribuido a los valores alcalinos de pH en suelo que solubilizan dichos elementos en suelo y de esa manera se encuentran disponibles para la planta.

Concentraciones de Nutrientes y Elementos Traza en Cáscara de Nuez

Las concentraciones de nutrientes y elementos traza en cáscara de nuez de las huertas del área de estudio y del blanco de Satevó se presentan en el Cuadro 9. Se observa que los elementos traza se encontraron en el siguiente orden de abundancia: Cu, Zn, Cr, As, Cd, Pb, Sb mg*kg-1.

El Ca en la huerta La Aurora se encuentra en una concentración media de 4947.7 mg*kg⁻¹, el resto de las huertas presenta una concentración de Ca en un rango de 6094.7 a 6796.4 mg*kg⁻¹, lo cual es atribuido a la edad de los árboles. A mayor edad de los árboles, las necesidades de Ca se incrementan para realizar los procesos metabólicos. Para los macronutrientes: P, K, Ca, Mg y S y para los micronutrientes Fe y Zn, el comportamiento es similar al del Ca. También se observa en el cuadro los valores de macronutrientes y micronutrientes del blanco (Satevó), donde dichos valores son similares a los de la huerta La Aurora, cuya edad de los árboles también es de 25 años.

Se observan en el Cuadro 9 concentraciones de U en cáscara en un rango de 0.039 a 0.083 mg*kg-1, a excepción de la huerta La Aurora donde no se detectó U. Es importante mencionar las concentraciones de U en la nuez con concentraciones en un rango de 0.037 a 0.067 mg*kg-1, de tal manera que las concentraciones de dicho analito se encuentran en un valor ligeramente más alto en la cáscara de nuez. Un estudio en una zona contaminada en Portugal reportó valores de U en cáscara de papa en un rango de 0.0626 a 0.5696 mg*kg-1 (Neves *et al.*, 2012).

Por otra parte el Mn en cásacara de nuez en el presente estudio se encuentra en un rango de 19 a 70.3 mg*kg⁻¹. Neves *et al.* (2012) reportaron un valor de Mn en cáscara de papa en un rango de 1.8 a 4 mg*kg⁻¹. Los valores de

Cuadro 9. Concentración de metales esenciales y traza en cáscara de nuez. Concentración (mg*kg-1) ± desviación estándar (n=6)

Cáscara						
Huerta	La Aurora	El Edén	Laureles	Santa Lucía	Viña Grande	Blanco (Satevó
Ca	4947.7±402.6	6280±557.7	6094.7±752.7	6756.4±630.4	6796.4±564.5	4012.4±123.76
Cd	0.6±0.1	ND	ND	ND	0.9±0.2	1.23±0.16
Cr	1.5±0.7	13.3±3	11.6±2.4	16.2±1.7	1.5±0.4	6.76±0.53
Cu	13.4±0.3	ND	ND	ND	13.6±0.4	17.35±2.10
Fe	28.1±6.5	58.6±9.5	49.4±9.8	73.4±10.6	24±3.5	68.50±4.30
K	1969.3±304.2	2527.4±461	3586.0±324.2	2430.6±64.2	2860.9±321.7	1413.36±115.40
Mg	346.2±61	462.2±66.5	337.4±42.7	429.8±56.6	574.4±24.3	477.44±19.24
Mn	70.3±8.1	64.4±10.0	19.6±2.0	19±6	42±1.6	24.39±2.33
Na	130.3±10.6	221.3±27.7	243.5±30.4	222.2±8.1	195.5±16.6	152.65±15.68
P	140±15.9	316.4±28.6	337.7±18.1	395.1±7.5	158.7±29.4	363.2±45.54
S	134.8±18.5	173.7±25.2	171.4±15.8	185.6±10.2	128.8±3.7	263.43±18.29
Sb	ND	5.8±3.3	4.4±0.6	5.7±1	ND	ND
U	ND	0.083±0.004	0.039±0.008	0.039±0.006	0.041±0.003	0.030±0.002
Zn	1.1±0.2	6.9±2.5	3.9±0.5	6.2±0.7	2.3±0.5	1.75±0.31

As y Pb no detectados en esta matriz

Mn en el presente estudio en cáscara de nuez son mayores a las concentraciones de Mn en cáscara de papa.

Factores de Transferencia (FT) y Coeficiente de Distribución (Kd)

Coeficiente de distribución (Kd) agua-suelo

La transferencia de nutrientes y elementos traza del agua al suelo es considerada un predictor de la posible dinámica de los elementos.

El Cuadro 10 muestra los valores de Kd, de la transferencia en la interacción agua-suelo

Los resultados de Kd nos muestran que la mayoria de los elementos aquí determinados se encuentran principalmente en suelo (As Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Pb, y Zn). Estos elementos son principalmente asociados a óxidos/hidróxidos ó en matrices de silicatos (Vassilev, 2014). Sin embargo, los elementos con un kd<1 se encontraron principalmente disueltos en agua, Cr, Na, y P, indicandonos la presencia de estos como iones provenientes de una lixiviación desde el suelo. El U presenta altos valores de Kd. Es importante hacer mención que la geología del área de estudio presenta altas concentraciones de U.

Factor de transferencia suelo-nuez

La transferencia de metales (macronutrientes, micronutrientes y traza) del suelo a las plantas representa un componente clave en la exposición a dichos analitos por parte de la población a través de la cadena alimenticia. Los factores de transferencia de metales, varían de manera significativa de un determinando elemento a otro y de una especie vegetal a otra (Hu *et al.*, 2017).

Cuadro 10. Coeficiente de Distribución Kd de Agua-Suelo

	La Aurora	El Edén	Los Laureles	Santa Lucía	Viña Grande
As	1.8	13.0	0.0	0.0	28.5
Ca	4.9	5.8	4.0	4.4	5.8
Cr	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe	98	109	85	87	108
K	29	155	246	133	113
Mg	30	25	15	26	36
Mn	567	1454	1137	1165	566
Na	0.6	0.6	0.5	0.6	0.3
Р	51	0	78	51	152
Pb	2.5	0.0	3.3	6.7	0.0
S	0.5	0.8	0.5	0.5	8.0
Sb	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0
U	1500	407	1000	860	1300
Zn	183	55	0	22	175

Cd y Cu no presentan kd en la interacción agua-suelo

En general, la tendencia de la transferencia de metales decrece en el orden vegetales y frutas de hojas>vegetales y frutas con raíz>frutas y vegetales en la parte aerea de las plantas. Estudios previos señalan que las transferencias de metales del suelo a las plantas se dan en mayor medida en hojas-tallos y en menor medida en frutas y vegetales (Sun *et al.*, 2013), es decir en las partes áreas de las plantas.

Los factores de transferencia (TF) del suelo a la nuez pecanera fueron determinados y los resultados se presentan en la Cuadro 11. Se observa que los factores de transferencia calculados para la interacción suelo-nuez, decrecen en el orden P >S>K >Zn>Sb>Na>Cu>Mg>Cr>Ca>Mn>U>As>Fe.

El FT de Cr del suelo a la nuez pecanera en el presente estudio se encuentra en un rango de 0.18 a 0.25. Dichos valores señalan una transferencia del suelo a la nuez. Es importante mencionar que Sinha *et al.* (2018) señalaron que el Cr generalmente se encuentra precipitado en el suelo y no disponible para las plantas; sin embargo, debe considerarse la especie química del Cr; el Cr⁺⁶ es predominante a pH en suelo por encima 7, el Cr⁺³ precipita en suelo a Ph basico o ácido, y es soluble en suelo a pH acido.

Por otra parte, un estudio en vegetales regados con agua tratada reporta valores de FT en rangos de 0.02-0.1 para maíz, 0.03-0.2 para menta, 0.01-0.1 para berenjena, 0.01-0.1 para pimienta y 0.02-0.1 para tomate (Avci & Deveci, 2013). Un estudio en perejil (Noli & Tsamos, 2016), reportó valores de factor de transferencia en Cr en un rango de 0.0007 a 0.0008. Es importante mencionar

Cuadro 11. Factores de Transferencia (TF) del suelo a la nuez

	La Aurora	El Edén	Los Laureles	Santa Lucía	Viña Grande
As	0.14	0.00	0.00	0.08	0.00
Ca	0.22	0.09	0.13	0.14	0.11
Cd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.18	0.18	0.22	0.25	0.18
Cu	0.33	0.03	0.63	0.29	0.29
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	1.24	0.77	1.34	1.08	0.77
Mg	0.39	0.22	0.33	0.30	0.27
Mn	0.13	0.14	0.09	0.14	0.07
Na	0.44	0.38	0.42	0.40	0.39
Р	8.6	1.2	7.0	6.9	1.4
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	5.9	3.3	5.7	7.6	3.8
Sb	0.77	0.30	0.20	0.29	0.21
U	0.00	0.09	0.06	0.05	0.05
Zn	0.91	0.44	0.99	0.74	0.39

la alta transferencia de dicho analito en el presente estudio del suelo a la nuez pecanera y la alta toxicidad del Cr en su especie hexavalente (Cr (VI)).

Estudios previos mencionan que el Cr no transloca facilmente en plantas y es mayormente concentrado en raíces. Como factor más importante, el pH afecta la solubilidad de las especies del Cr, y por lo tanto, su sorción en suelos y su biodisponibilidad. En un rango de pH entre 6 a 8.5, el Cromo es precipitado como Cr(OH)₃ y generalmente se encuentra no disponible para las plantas (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007; Avci & Deveci, 2013). Sin embargo, la especie Cr (VI) a valores de pH en suelo en un rango entre neutros y alcalinos está presente en formas muy solubles, por ejemplo como Na₂CrO₄ (James, 1996). Los valores de pH en suelo del presente estudio son La Aurora 8.7, El Éden 8.3, Los Laureles 8.8, Santa Lucía 8.5 y Viña Grande 8.5. Por lo que los valores alcalinos de pH en suelo favorecen la solubilidad del Cr y su disponibilidad en la planta y en la nuez pecanera. Por último, es importante mencionar el valor más alcalino de pH de 8.8 en el suelo de la huerta Los Laureles y su factor de transferencia a la nuez pecanera de 0.2157. Dicho valor de FT es el segundo mas alto de las huertas.

El P tiene el mayor factor de transferencia para todas las huertas de nogal en un rango de 1.2 y 8.6. Un estudio de elementos traza y nutrientes en tomate, perejil y pepino reportó factores de transferencia de P en el rango de 1 a 3.53 para los tres vegetales (Noli y Tsamos, 2016). El P puede no representar

un riesgo para la salud humana ya que este analito es un macro nutriente esencial para los seres vivos.

El Zn presentó factores de transferencia del suelo a la nuez en un rango de 0.39 a 0.99.Dichos valores son similares a los reportados por Noli *et al.* (2016) en un estudio de factor de transferencia en vegetales, donde el FT de Zn en tomate fue de 0.7836 y perejil de 0.9839. Por otra parte, un estudio en Turquía reportó valores FT de Zn en maíz de un rango de 0.5 a 5, en menta de 0.2 a 1.3, en berenjena de 0.2 a 1.9, en pimienta de 0.2 a 1.2 y en tomate de de 0.3 a 0.7 (Avci y Deveci, 2013). Se observa que los valores reportados en el presente estudio de FT del suelo-planta de Zn son similares a los reportados en la literatura.

Los elementos Ca, Fe, Mn, U presentaron un factor de transferencia <<1; es decir, no tienen una alta transferencia del suelo a la nuez. Esto se atribuye a que dichos metales se pueden encontrar de manera natural en el suelo y presentan una fuerte afinidad por las partículas del suelo. Por tanto, los cambios químicos que movilizan los iones del suelo a la planta, mantienen dichos iones en el suelo.

También es importante mencionar en la literatura no existen estudios previos de factores de transferencia de metales traza en nuez pecanera.

Factor de transferencia suelo-cáscara

Los factores de transferencia de nutrientes y elementos traza del suelo a la cáscara se presentan en el Cuadro 12. Se observa que no se presentan altos

Cuadro 12. Factores de transferencia del suelo-cáscara

	La Aurora	El Edén	Los Laureles	Santa Lucía	Viña Grande
Ca	0.7	0.8	0.9	1.0	0.8
Cd	0.2	0.0	0.0	0.0	0.3
Cr	0.0	0.3	0.3	0.4	0.0
Cu	1.3	0.0	0.0	0.0	0.9
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K	0.4	0.5	1.1	0.6	0.6
Mg	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Mn	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1
Na	0.3	0.4	0.5	0.4	0.4
Р	0.4	0.1	8.0	1.0	0.1
S	0.7	0.6	8.0	1.4	0.4
Sb	0.0	0.7	0.7	8.0	0.0
U	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
Zn	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0

As y Pb no presentan factor de transferencia del suelo a la cáscara

FT del suelo a la cáscara, los nutrientes que presentan las mayores transferencias son: Ca, K y S.

Por otra parte, los elementos traza que presentan transferencia del suelo a la cáscara son: Cr, Sb y U, en donde se observa un comportamiento de FT asociado a la edad de los árboles. De tal manera, que se absorben dichos elementos traza en mayor medida de acuerdo al momento de desarrollo de los árboles. En el caso de la huerta La Aurora, la cual posee los árboles de nogal de menor edad, presenta los valores de FT más bajos en los elementos traza. Se observa que esta huerta no presenta valor de FT de Sb en la cáscara, y. tampoco presenta FT de Cr, mientras que para las demás huertas el FT de Cr se encuentra en un rango de 0.3 a 0.4, a excepción de la huerta Viña Grande, la cual no presenta FT de cromo esta matriz analizada.

Se realizó un análisis estadístico para determinar si los FT de elementos traza del suelo a la cáscara están correlacionados con la edad de los árboles, el resultado muestra una correlación entre la edad de los árboles y la transferencia de elementos traza; es decir, los árboles jóvenes son selectivos en la absorción de nutrientes, mientras que los árboles de mayor edad no poseen dicha selectividad y pueden absorber elementos traza de la misma manera que absorben nutrientes. Es importante mencionar que en la literatura no existen estudios de FT en cáscaras de frutas y vegetales.

Factor de transferencia suelo-hoja

Los factores de transferencia del suelo a la hoja de nogal se presentan en el Cuadro 13. Se observa una alta transferencia de As en las huertas El Edén y Viña Grande, con FT de 1.1 recordando que dichas huertas son las de mayor edad de árbol (60 años aproximadamente). Por otra parte, la huerta la Aurora no presentó transferencia de dicho analito a las hojas de nogal, sugiriendo que la transferencia de As puede estar asociado al momento de desarrollo del árbol de nogal. Un estudio en hojas de vegetales (Espinacas, apio, repollo) reportó valores de FT de As de 0.01 (Hu et al., 2017). Otros elementos traza que se reportaron con un comportamiento similar a los de FT de suelo-cáscara son As, Cr, Pb y Sb. El Pb en el presente estudio muestra un FT en un rango de 0.2 a 0.5, a excepción de la huerta la Aurora. Un estudio en hojas de vegetales reportó FT de Pb de 0.06. Es importante mencionar que el Cd mantiene un comportamiento opuesto a los elementos traza As, Cr, Pb y Sb. El Cd en la huerta La Aurora tiene un FT de 0.3; sin embargo, las otras huertas no presentan FT de Cd en la interacción suelo-hojas de nogal. Es posible que el Cd se encuentre inversamente correlacionado con la edad de los árboles, de tal manera que cuando la edad del árbol es menor, puede translocar Cd en las hojas y, a medida que el desarrollo del árbol aumenta, no se presenta translocación de Cd en las hojas.

Los resultados de la FT del suelo-hojas de nogal muestran altas transferencias de los nutrientes Ca, Cu, K, Mg, Mn, P, S y Zn. El caso particular

Cuadro 13. Factores de transferencia del suelo-hoja de nogal

	La Aurora	El Edén	Los Laureles	Santa Lucía	Viña Grande
As	0.0	1.1	0.4	0.8	1.1
Ca	2.4	2.2	2.6	2.9	2.3
Cd	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
Cr	0.1	1.3	1.6	1.9	1.2
Cu	1.5	0.6	1.6	1.4	0.7
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
K	2.6	2.3	7.4	4.9	2.7
Mg	0.9	8.0	1.2	1.4	1.0
Mn	1.9	1.5	0.6	1.3	0.6
Na	0.5	1.1	8.0	1.1	8.0
Р	3.1	0.7	5.3	6.5	0.9
Pb	0.0	0.2	0.5	0.5	0.2
S	8.0	7.6	13.9	20.8	8.0
Sb	0.3	1.0	1.4	0.8	0.1
U	0.1	0.4	0.1	0.1	1.0
Zn	4.6	3.7	8.0	3.0	0.3

del Cu, muestra FT en un rango de 0.6 a 1.6. Un estudio en hojas de espinacas, col y apio reportó un FT de Cu medio de 0.02 (Hu *et al.*, 2017). Lo anterior se atribuye a que el suelo de la zona de estudio debido al Ph alcalino solubiliza el Cu y de esa manera se encuentra en altas concentraciones en las hojas de nogal.

Cociente de riesgo (HQ)

Con el objetivo de determinar el riesgo a la salud, a través de la ingesta de nuez se determinó el cociente de riesgo. En la Cuadro 14 se observan los cocientes de riesgo de los elementos analizados para nuez. Los valores de cociente de riesgo decrecen en el orden Sb > As > Mn > Fe > Cr > Zn > Cu > P > Mg > Ca > K > Na. Los cocientes de riesgo del Sb, Cr, As y Zn son representativos debido a su alta concentración en nuez y su alta toxicidad en la salud. Además, dichos elementos están asociados a incidencias de cáncer, a su vez, es importante mencionar que los valores de cociente de riesgo que pueden considerarse bajos, si la exposición es por periodos de tiempo prolongados puede existir un potencial riesgo a la salud. El valor obtenido del cociente de riesgo de Sb fue de 1.2306. Cuando los valores de cociente de riesgo son iguales o superiores a la unidad, el analito representa un riesgo a la salud. Por otra parte, no existen estudios en la literatura de cocientes de riesgo de Sb. Sin embargo, es importante hacer mención del posible riesgo a la salud debido a la ingesta de nuez, debido al alto valor del HQ de Sb.

Cuadro 14. Cocientes de Riesgo (HQ) para nuez pecanera

Elemento	C (µg/g)	Consumo (g/día)	Absorción(µg/kg*día)	TDI (µg/kg*día)	HQ
As	1.05	30	0.4375	3.5	0.1250
Ca	842.97	30	351.24	1000000	0.0004
Cr	8.94	30	3.73	1500	0.0025
Cu	4.15	30	1.73	900	0.0019
Fe	80.44	30	33.52	8000	0.0042
K	4457	30	1857.08	4700000	0.0004
Mg	1422.8	30	592.83	420000	0.0014
Mn	52.6	30	21.92	2300	0.0095
P	2980.6	30	1241.92	700000	0.0018
Na	206.1	30	85.88	1500000	0.0001
Sb	2.54	30	1.06	0.86	1.2306
Zn	60.7	30	25.29	11000	0.0023

El valor de cociente de riesgo para el As es de de 0.1250 en nuez pecanera. Noli *et al.* (2016) reportaron un valor de HQ < 0.142 en tomate, en perejil 0.353 y en pepino 0.222. Es importante mencionar que dicho estudio corresponde a un área cercana a una central eléctrica que debido a las cenizas producidas, ha contaminado el medio ambiente. Por otra parte, un estudio en frutas y vegetales reportó valores de cociente de riesgo de As en mango de 0.032, en frijol 0.130, en zanahoria 0.043, en cebolla 0.01, en papa 0.023 y tomate 0.043 (Shaheen *et al.*, 2016).

El cociente de riesgo del Cr en el presente estudio, en nuez pecanera corresponde a un valor de 0.0025. Dicho valor no representa un riesgo a la salud. Por su parte, el estudio de Noli *et al.* (2016) reportó valores de HQ de Cr en tomate de <0.001, perejil 0.009 y pepino de 0.020. Otro estudio en frutas y vegetales en Bangladesh reportó valores de HQ de Cr en plátano de 0.0004, 3n frijol de 0.002 y en tomate de 0.006 (Shaheen *et al.*, 2016). Por último, un estudio en Argelia reportó valores de HQ de Cr en pepino de 0.000064, en tomate 0.00044 y en papa de 0.0023 (Cherfi *et al.*, 2015). Es importante mencionar que los valores de cociente de riesgo de Cr del presente estudio corresponden a los valores más altos de Cr en frutas y vegetales, según la literatura reportada.

Análisis de Correlaciones y Determinación de Congéneres Químicos

Con el objetivo de determinar posibles patrones de absorción, se realizó un Análisis de Correlación (SAS 9.0) entre los pares de variables de concentración de elementos analizados (Apéndice 4) en cada matriz ambiental (agua, suelo, hoja, cáscara, nuez). En el Cuadro 15 se observan las correlaciones fuertemente positivas de los elementos: Ca-Pb, Cr-P y Cr-Fe. Una vez realizado el análisis de correlaciones, se procedió a determinar aquellas correlaciones fuertemente positivas con un P-value ≤ 0.05, que se repitieron en al menos dos matrices ambientales. Una fuerte correlación positiva entre dos elementos indica que ambos elementos se absorben proporcionalmente.

Posteriormente, se comparó el radio iónico y estado de oxidación entre los elementos correlacionados (Cuadro 16), de tal manera que si existe similitud entre los radios iónicos y los estados de oxidación es posible que ambos elementos se absorban de manera similar (generalmente un elemento traza y un nutriente) y para la planta no es posible hacer diferencia entre la absorción de un nutriente y un elemento traza, y absorbe al elemento tóxico como congénere químico. Esto se debe a que los elementos químicamente son similares. Lo anterior no solo ocurre con las plantas, también los congéneres químicos pueden presentarse en el organismo humano.

Cuadro 15. Correlaciones fuertemente positivas de los elementos en cada matriz analizada

Matriz	Elementos	Correlación	P-value
Suelo	Ca-Pb	0.74*	0.1538
Hoja	Ca-Pb	0.91	0.0327
Hoja	Cr-P	0.84*	0.0752
Cáscara	Cr-P	0.99	0.002
Almendra	Cr-P	0.97	0.0075
Hoja	Cr-Fe	0.99	0.0012
Cáscara	Cr-Fe	0.98	0.0031
Almendra	Cr-Fe	0.99	0.0010

^{*}Tendencia

Se observan en el Cuadro 16 las correlaciones fuertemente positivas de los elementos Ca y Pb, ambos con factores de transferencia en suelo similares, a su vez el radio iónico de ambos elementos es similar 0.126 y 0.133. Por último, el estado de oxidación de dichos elementos es de +2. De tal manera que las hojas absorben y retienen Pb, un elemento potencialmente tóxico, y que no cumple una función en los procesos metabólicos de la planta, en lugar de Ca. También, es importante mencionar que es posible que las hojas de nogal se comporten como hiperacumuladoras de Pb. Esto debido a que la concentración de Pb en hojas es mayor a la concentración de dicho analito en suelo. También se aprecia la correlación fuertemente positiva de Cr-P y Cr-Fe y la similitud de los radios iónicos (0.052-0.058, 0.052-0.064) y estado de oxidación +3. De esta manera, es posible que el nogal absorba Cr en lugar de P y Fe. Es importante mencionar que el Cr presentó alta concentración en hoja, cáscara y almendra.

En la almendra, la alta concentración de Cr puede representar un riesgo a la salud. Sin embargo, es importante mencionar que en la correlación Cr-Fe, el factor de transferencia es distinto entre ambos elementos.

Finalmente, se realizó el análisis Cluster (Figura 7) para la formación de grupos entre las huertas nogaleras, con las concentraciones de los elementos analizados en cada matriz. El primer Cluster fue El Edén y Viña Grande (árboles de mayor edad, 60 años aproximadamente), el segundo Cluster agrupó a la

Cuadro 16. Análisis de correlaciones, radio iónico y estado de oxidación

Matriz	Elementos	Correlación	P-Value	FT	Radio Iónico	Edo. Oxidación
					0.126-	
Suelo	Ca-Pb	0.74*	0.1538	4.98-5.01	0.133	+2
	_				0.126-	
Hoja	Ca-Pb	0.91	0.0327	2.5-0.27	0.133	+2
					0.052-	
Hoja	Cr-P	0.84*	0.0752	1.51-3.3	0.058	+3
					0.052-	
Cáscara	Cr-P	0.99	0.002	0.20-0.46	0.058	+3
					0.052-	
Almendra	Cr-P	0.97	0.0075	1.51-3.3	0.058	+3
					0.052-	
Hoja	Cr-Fe	0.99	0.0012	0.20-0.46	0.064	+3
					0.052-	
Cáscara	Cr-Fe	0.98	0.0031	1.51-0.03	0.064	+3
				0.20-	0.052-	
Almendra	Cr-Fe	0.99	0.001	0.003	0.064	+3

^{*}Tendencia

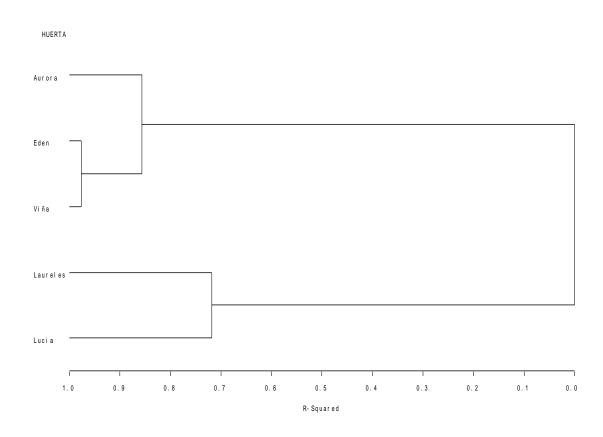


Figura 7. Análisis Cluster de las huertas nogaleras analizadas.

huerta La Aurora (árboles más jóvenes, aproximadamente 20 a 25 años) y el tercer Cluster fue de las huertas Los Laureles y Santa Lucía (árboles de 35 años), se debe a la edad de los árboles. La agrupación anterior se debe a la similitud química del suelo y agua de riego de cada huerta analizada. Por otra parte, lo anterior, tiene una correlación con los patrones de absorción de elementos traza. Específicamente, se realizó un análisis de correlación de elementos traza en el árbol de nogal con la edad de los árboles. En la hoja de nogal, existe una tendencia entre el As y la edad del nogal.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La determinación de la distribución de elementos traza y nutrientes en la interacción agua-suelo-árbol de nogal fue determinada en el presente trabajo. Las muestras de agua de riego el As, Cr, Pb mostraron concentraciones por encima de los límites de la legislación mexicana en materia de calidad agua de riego. En la almendra de la nuez pecanera se encontraron valores de Cr hasta 10 veces por encima del valor de referencia establecido por la FAO/WHO. A su vez, el Sb también mostró valores altos; sin embargo no existe legislación en frutas para este analito.

Los análisis de cociente de riesgo mostraron un alto valor de Sb. Dicho valor representa un riesgo a la salud. Por otra parte, los valores de cociente de riesgo para el As y el Cr no representan un riesgo potencial a la salud. Sin embargo, es importante considerar que el riesgo a la salud se incrementa, cuando la exposición debida al consumo, se realiza por periodos largos de tiempo, aún a bajas concentraciones.

En las muestras de hojas de nogal el As, Cr, Pb y Sb mostraron altos valores e indican una posible tendencia a hiperacumular dichos elementos traza en el nogal. Dichos analitos se solubilizan del suelo-planta, lo cual se atribuye a los altos valores de pH en suelo.

Los valores obtenidos de factores de transferencia de las interacciones agua-suelo, suelo-hoja, suelo-cáscara, suelo-nuez, al compararse con las

propiedades químicas radio iónico y estados de oxidación mostraron posibles congéneres químicos. Esto apoyado por el estudio de correlaciones. Se infiere que la planta absorbe Pb⁺² en vez de Ca⁺², Cr⁺³ en lugar del P⁺³, por último, la planta absorbe Cr⁺³ en vez de Fe⁺³.

Se sugiere realizar un monitoreo estacional para determinar dinámica de elementos traza y nutrientes a lo largo del año. A su vez, realizar estudio a otras especies vegetales/frutas, realizar especiación de Cr hexavalente y por último realizar un análisis biológico para enlazar con el análisis químico del presente estudio.

Por otra parte, se sugiere a la autoridad mexicana competente establecer una legislación con límites permisibles de elementos traza en frutas y vegetales, para realizar monitoreos y evaluar riesgos a la salud.

LITERATURA CITADA

- Aguayo, I., L. Ramírez-Montoya, V. Hernández-Montoya, A. Bonilla-Petriciolet, M.A. Montes-Morán y E.M. Ramírez-López. 2013. Sorption mechanism of anionic dyes on pecan nut shells (*Carya illinoinensis*) using batch and continuous systems. *Ind. Crops Prod.* 48: 89-97. doi: 10.1016/j.indcrop.2013.04.009
- Alaoui-Sossé, B., P. Genet, F. Vinit-Dunand, M.L Toussaint y B. Pierre-Marie. 2004. Effect of cooper on growth in cucumber plants (Cucumis Sativus) and its relationships with carbohydrate accumulation and changes in ion contents. *Plant Sci.* 166: 1213-1218. doi: 10.1016/j.plantsci.2003.12.032
- Al-Hamarneh, I., F. Alkhomashi y N. Almasoud. 2016. Study on the radioactivity and soil-to-plant transfer factor of Ra-226, U-234 and U-238 radionuclides in irrigated farms the northwestern Saudi Arabia. *J. Environ. Radioact.* 160: 1-7. doi: 10.1016/j.jenvrad.2016.04.012
- Al-Kharouf, S., I. Al-Hamarneh y M. Dababneh. 2008. Natural radioactivity, dose assessment and uranium uptake by agricultural crops at Khan Al-Zabeed, Jordan. *J. Environ. Radioact.* 99: 1192-1199. doi: 10.1016/j.jenvrad.2008.02.001
- Aničić, M., T. Spasic, M. Tomasevic, S. Rajsic y M. Tasic. 2011. Trace elements accumulation and temporal trends in leaves of urban deciduous trees (Aesculus hippocastanum and Tilia spp.). *Ecol. Indic.* 11: 824-830. doi: 10.1016/j.ecolind.2010.10.009
- ATSDR. 2007. Departamento de Salud y Servicios Humanos de Estados Unidos, Servicio de Salud Pública Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades: Resumen de Salud Pública Arsénico. CAS#: 7440-38-2 División de Toxicología y Medicina Ambiental. En: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es-phs2.pdf Consultado 9 Marzo 2018.
- ATSDR. 2016. Resúmenes de Salud Pública Cromo (Chromium). Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. En: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es-phs7.html Consultado 9 Febrero 2018.
- Avci, H. y T. Deveci. 2013. Assessment of trace element concentrations in soil and plants from cropland irrigated with wastewater.

- *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 98: 283-291. doi: 10.1016/j.ecoenv.2013.08.013
- Ayuntamiento-Aldama. 2018. *Municipios y Delegaciones de México, Aldama.* En: http://www.siglo.inafed.gob.mx/enciclopedia/EMM08chihuahua/municipios/08002a.html Consultado 19 Abril 2018.
- Badawy, W., E.H. Ghanim, O.G. Duliu, H. El Samman y M.V. Frontasyeva 2017. Major and trace element distribution in soil and sediments from the Egyptian central Nile Valley. *J. Afr. Earth Sci.* 131: 53-61. doi: 10.1016/j.jafrearsci.2017.03.029
- Barakat, M. 2011. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* 4: 361-377. doi: 10.1016/j.arabjc.2010.07.019
- Barbaro, L. 2017. Importancia del pH y Conductividad Eléctrica en sustratos para plantas, *Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca.* En: https://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-inta-importancia del ph y la conductividad elctrica.pdf Consultado 26 Abril 2018.
- Basha, A., N. Yasovardhan, S. Satyanarayana, G. Suba y A. Kumar. 2014. Trace metals in vegetables and fruits cultivated around the surroundings of Tummalapalle uranium mining site, Andhra Pradesh, India. *Tox. Rep.* 1: 505-512. doi: 10.1016/j.toxrep.2014.07.011
- Bazán, S. 1978. Génesis y depositación de los yacimientos de Molibdeno y Uranio, en el distrito de Villa Aldama, Chihuahua. *Soc. Geol. Mexicana tomo XXXIX*, 25-33.
- Bednar, A.J., V. Medina, D. Ulmer, B. Frey, B. Johnson, W. Brostoff y S. Larson. 2007. Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere*. 70: 237-247. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.06.032
- Beltrán, G. 2011. Determinación de Plomo en muestras ambientales y biológicas por espectrometría de fluorescencia atómica acoplada a la generación de hidruros-inyección en flujo. Tesis de Maestría. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, Chih. México.

- Beygi, M. y M. Jalali. 2018. Background levels of some trace elements in calcareous soils of the Hamedan Province, Iran. *Catena*. 162: 303-316. doi: 10.1016/j.catena.2017.11.001
- Cary, L., N. Surdyk, G. Psarras, I. Kasapakis, K. Chartzoulakis, L. Sandei, C. Guerrot, M. Pettenati y W. Kloppmann. 2015. Short-term assessment of the dynamics of elements in wastewater irrigated Mediterranean soil and tomato fruits through sequentia Idissolution and lead isotopic signatures. *Agric. Water Mang.* 155: 87-99. doi: 10.1016/j.agwat.2015.03.016
- Cervantes, A., R. Rodríguez, L. Ferrer, V. Cerdà y L. Leal. 2017. Automatic solid phase extraction of cadmium exploiting a multicommutated flow system previous ICP-MS detection: Application to tobacco samples. *Microchem. J.* 132: 107-111. doi: 10.1016/j.microc.2017.01.016
- Cervantes A., C. Pinedo, E. Santellano, L. Cortés y M. Rentería. (2018). Distribution of Chemical Species in the water-soil-plant (Carya Illinoinensis) System near a Mineralization Area in Chihuahua, Mexico Health Risk Implications. *Int J Environ Res Public Health*. 15: 1393-1409. doi:10.3390/ijerph15071393
- Chaparro, L. 2010. Desarrollo de un sistema automatizado para la determinación en línea de DMA y Arsénico inorgánico por flourescencia átomica. *Tesis de Maestría*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Chihuahua, Chih. México.
- Cherfi, A., M. Achour, M. Cherfi, S. Otmani y A. Morsli. 2015. Health risk assessment of heavy metals through consuption of vegetables irrigated with reclaimed urban wastewater in Algeria. *Process Saf. Environ.* 98: 245-252. doi: 10.1016/j.psep.2015.08.004
- CONAGUA. 2002. Determinación de la disponibilidad de Agua en el acuífero Aldama-San diego en el estado de Chihuahua. En: http://bva.colech.edu.mx/xmlui/bitstream/handle/123456789/HASH01bca8c8f0bf77fb733cee66/ag013.pdf?sequence=3. Consultado 19 Abril 2018.
- CONAGUA. 2016. Ley Federal de Derechos, Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales. En: www.conagua.gob.mx/declaragua Consultado 14 Noviembre 2017.
- Darwish, M. y H. Pollmann. 2015. Trace elements assessment in agricultural and desert soils of Aswan area, south Egypt:

- Geochemical characteristics and environmental impacts. *J. Afr. Earth Sci.* 112: 358-373. doi: 10.1016/j.jafrearsci.2015.06.018
- Deljanin, I., D. Antanasijevic, A. Bjelajac, M. Anicic, M. Nikolic, A. Peric-Grujic y M. Ristic. 2016. Chemometrics in biomonitoring: Distribution and correlation of trace elements in tree leaves. *Sci. Total Environ*. 545-546: 361-371. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.12.018
- Drahota, P., O. Kulakowskia, A. Culka, M. Knappová, J. Rohovec, F. Veselovský y M. Racek. 2018. Arsenic mineralogy of near-neutral soils and mining waste at the Smolotely-Líšnice historical gold district, Czech Republic. *Appl. Geochem.* 89: 243-254. doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.12.018
- FAO. 1985. Water Quality for Agriculture. Rome: FAO Irrigation and Drainage paper No.29. En: http://www.fao.org/docrep/003/T0234E/T0234E00.htm Consultado 9 Marzo 2018.
- FAO. 2002. Los fertilizantes y su uso. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma Italia, Cuarta Edición. En: https://es.scribd.com/doc/50994976/los-fertilizantes-y-su-uso-fao Consultado 9 Mayo 2018.
- FAO/WHO. 2001. Joint FAO/WHO Food Standards Programme Codex Committee on Contaminants in Foods. *Fifth Session*, (págs. 64-89). En: www.fao.org/input/download/report/758/REP11 CFe.pdf Consultado 9 Marzo 2018.
- FAO/WHO. 2001. Codex Alimentarius Commission [FAO/WHO], Food Additives and Contaminants. Join FAO/WHO Food Standars Program. ftp://ftp.fao.org/Codex/Reports/Alinorm01/al0112ae.pdf Normas Oficiales de los Alimentos, (págs. 1-289). En: www.fao.org/input/download/report/27/Al0112Ae.pdf Consultado 9 Marzo 2018.
- Ferguson, J. y J. Gavis. 1972. A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water res.* 11: 1259-1274.
- Funes-Pinter, I., M. Salomon, R. Gil, L. Mastrantonio, R. Bottini y P. Piccoli. 2018. Arsenic and trace elements in soil, water, grapevine and onion in Jáchal, Argentina. *Sci. Total Environ*. 615: 1485-1498. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.114

- Güell, R., G. Aragay, C. Fontàs, E. Anticó y A. Merko. 2008. Sensitive and stable monitoring of lead and cadmium in seawater using screen-printed electrode and electrochemical stripping analysis. *Anal. Chim. Acta*. 627: 219-224. doi: 10.1016/j.aca.2008.08.017
- Gunduz, S. y S. Akman. 2014. Sulfur determination in some nuts and dried fruits sold in Turkey by high resolution graphite furnace molecular absorption spectrometry. *J. Food Sci. Technol.* 59: 718-723. doi: 10.1016/j.lwt.2014.05.022
- Gupta, P., V. Kumar, Z. Usmani, R. Rani y A. Chandra. 2018. Phosphate solubilization and chromium (VI) remediation potential of Klebsiella sp. strain CPSB4 isolated from the chromium contaminated agricultural soil. *Chemosphere*. 192: 318-327. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.164
- Hammel, W., R. Debus y L. Steubing. 2000. Movility of antimony in soil and its availability to plants. *Chemosphere*. 41: 1791-1798. doi: 10.1016/S0045-6535(00)00037-0
- Hartley, W., R. Edwards y N. Lepp. 2004. Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environ. Pollut.* 131: 495-504. doi: 10.1016/j.envpol.2004.02.017
- Herath, I., M. Vithanage y J. Bundschuh. 2017. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport. *Environ. Pollut.* 223: 545-559. doi: 10.1016/j.envpol.2017.01.057
- Hilbig, J., P. de Britto Policarpia, V. Alves de Souza, N. Ramos, I.M. Toaldo, M. Bordignon, R. Curi y J. Block. 2018. Aqueous extract from pecan nut [Carya illinoinensis (Wangenh) C. Koch] shell show activity against breast cancer cell line MCF-7 and Ehrlich ascites tumor in Balb-C mice. *J. Ethnopharmacol*. 211: 256–266. doi: 10.1016/j.jep.2017.08.012
- Hu, W., B. Huang, K. Tian, P. Holm y Y. Zhang. 2017. Heavy metals in intensive greenhouse vegetable production systems along Yellow Sea of China: Levels, transfer and health risk. *Chemosphere*. 167: 82-90. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.09.122
- James, B. 1996. The challenge of remediating chromium-contaminated soil. *Environ. Sci. Techno.* 30: 248-251. doi: 10.1021/es962269h

- Jolly, Y., A. Islam y S. Akbar. 2013. Transfer of metals from soil to vegetables and possible health risk assessment. *SpringerPlus* 2, 385: 1-8. doi: 10.1186/2193-1801-2-385
- Kabata-Pendias, A. 2004. Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue. *Geoderma*. 122: 143-149. doi: 10.1016/j.geoderma.2004.01.004
- Kabata-Pendias A. y A. Mukherjee. 2007. Trace elements from soil to human. Ed. Springer Science & Business Media. New York, E.UA.
- Margenat, A., V. Matamoros, S. Díez, N. Cañameras, J. Comas y J. Bayona. 2017. Ocurrence of chemical contaminants in peri-urban agricultural irrigation waters and assessment of their phytotoxicity and crop productivity. *Sci. Total Environ*. 599-600: 1140-1148. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.05.025
- Marrero, J., I. Amores y O. Coto. 2012. Fitorremediación, una tecnología que involucra a plantas y microorganismos en el saneamiento ambiental. *ICIDCA*, 46: 52-61. La Habana, Cuba.
- Martínez-Aguirre, A. y R. Periáñez. 1998. Soil to plant transfer of Ra-226 in a marsh area: modelling application. *J. Environ, Radioact.* 39 2: 199-213. doi: 10.1016/S0265-931X(97)00048-9
- Merchán, D., J. Casalí, J. Del Valle, M.A. Campo-Bescós, R. Giménez, B. Preciado y A. Lafarga. 2018. Runoff, nutrients, sediment and salt yields in an irrigated watershed in southern Navarre (Spain). Agric. Water Manag. 195: 120-132. doi: 10.1016/j.agwat.2017.10.004
- Moreda-Piñeiro, J., P. Herbello, R. Domínguez, P. Bermejo y A. Moreda. 2016. Bioavailability assessment of essential and toxic metals in edible nuts and seeds. *Food Chem.* 205: 146-154. doi:10.1016/j.foodchem.2016.03.006
- Muller, C., A. Muller, C. Pirola, F. Duarte, E. Flores y E. Muller. 2014. Feasibility of nut digestion using single reaction chamber for further trace element determination by ICP-OES. *Microchem. J.* 116: 255-260. doi:10.1016/j.microc.2014.04.013
- Neves, M., V. Figueiredo y M. Abreu. 2012. Transfer of U, Al and Mn in the water–soil–plant (Solanum tuberosum L.) system near s former uranium mining area (Cunha Baixa, Portugal) and implications to human health. *Sci. Total Environ*. 416: 156-163. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.065

- Noli, F. y P. Tsamos. 2016. Concentration of heavy metals and trace elements in soils, waters and vegetales and assessment of health risk in the cicinity of a lignite-fired power plant. *Sci. Total Environ*. 563-564: 377-385. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.04.098
- Odabasi, M., D. Tolunay, M. Kara, E. Falay, G. Tuna, H. Altiok, Y. Dumanoglu, A. Bayram y T. Elbir. 2016. Investigation of spatial and historical variations of air pollution around an industrial region using trace and macro elements in tree components. *Sci. Total Environ*. 550: 1010-1021. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.01.197
- Peregrino, P. 2011. Caracterización y cuantificación de las especies de Arsénico presentes en acuíferos que abastecen de agua potable a la ciudad de Chihuahua. *Tesis de Maestría*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. Chihuahua, Chih. México.
- Rangel, A., E. Chávez y M. Maldonado. 2015. Caracterización y recuperación de sales de cromo hexavalente de un pasivo ambiental. Revista internacional de contaminación ambiental. 31: 4.
- Raven, P. 1992. Biología de las Plantas. Cuarta Edición. Editorial Reverté, St. Louis, E.U.A
- Rodriguez-Pineda, J.A., P. Goodell, P. Dobson y S. Harder. 2005. Regional Hidrology of the Nopal I site Sierra de Peña Blanca, Chihuahua México. *Paper 82-5.* The Geological Society of America. Salt Lake City, E.U.A.
- SAGARPA. 2010. Salinidad del Suelo. En: https://www.cofupro.org.mx/cofupro/images/contenidoweb/indice/publicaciones-nayarit/FOLLETOS%20Y%20MANUALES/FOLLETOS%20IMTA%202009/folleto%206%20salinidaddelsuelo.pdf Consultado 7 Mayo 2018.
- SAGARPA. 2011. Plan Rector sistema producto nuez. Chihuahua Chih. México. En: http://dev.pue.itesm.mx/sagarpa/estatales/EPT%20COMITE%20SISTEMA%20PRODUCTO%20NUEZ%20CHIHUAHUA/PLAN%20RECTOR%20QUE%20CONTIENE%20PROGRAMA%20DE%20TRABAJO%202012/PR_NUEZ_%20CHIHUAHUA_2012.pdf
 Consultado 12 Marzo 2018.

- Secretaría de Desarrollo Rural. 2013. Cartografía del Uso de Suelo y Vegetación del Estado de Chihuahua, Chihuahua Gobierno del Estado En: http://chihuahua.gob.mx/atach2/sdr/uploads/informeFinalCartografia.pdf Consultado 9 Mayo 2018.
- SEDUE. 1989. Acuerdo por el que se establecen los Criterios Ecológicos de Calidad de Agua CE- CCA-001/89. Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, Publicado en el Diario Oficial de la Federación del 2 de diciembre de 1989., Tomo CDXXX, No. 9. México, D.F. En:

 http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4837548&fecha=13/12/1989 Consultado 12 Marzo 2018.
- SGM. 2000. Carta Geológica-Minera Ciudad Delicias H13-11. Chihuahua: Servicio Geológico Mexicano.
- Shaheen, N., N. Irfan, I. Khan, S. Islam, M. Islam y M. Ahmed. 2016. Presence of heavy metals in fruits and vegetables: Health risk implications in Bangladesh. *Chemosphere*. 152: 431-438. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.02.060
- Simmons, A. 2005. Natural Analogue studies at Peña Blanca, México. *Paper 82-1.* The Geological Society of America. Salt Lake City, E.U.A.
- Sinha, V., K. Pakshirajan y R. Chaturvedi. 2018. Chromium tolerance, bioaccumulation and localization in plants: An overview. *J. Environ. Manage*. 206: 715-730. doi:10.1016/j.jenvman.2017.10.033
- Steinnes, E. y S. Lierhagen. 2018. Geographical distribution of trace elements in natural surface soils: Atmospheric influence from natural and anthropogenic sources. *Appl. Geochem.* 88: 2-9. doi: 10.1016/j.apgeochem.2017.03.013
- Sun, F.F., F.H. Wang, X. Wang, W. He, D. Wen, Q.F. Wang y X.X. Liu. 2013. Soil threshold values of total and available cadmium for vegetable growing based on field data in Guangdong province, South China. *J. Sci. Food Agr.* 53: 151-155. doi: 10.1002/jsfa.6000
- Terry N. y A. Zayed. 2003. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. *Plant Soil*. 249: 139-156. doi: 10.1023/A:1022504826342
- Tomasevic, M., M. Anicic, L. Jovanovic, A. Peric-Grujic y M. Ristic. 2011. Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A

- contribution to methodology. *Ecol. Indic.* 11: 1689-1695. doi:10.1016/j.ecolind.2011.04.017
- Unno, Y., H. Tsukada, A. Takeda, Y. Takaku y S. Hisamatsu. 2017. Soilsoil solution distribution coefficient of soil organic matter is a key factor for that of radioiodide in surface and subsurface soils. *J. Environ. Radioact.* 169-170: 131-136. doi: 10.1016/j.jenvrad.2017.01.016
- Wang, X., T. Sato, X. Baoshan y S. Tao. 2005. Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. *Sci. Total Environ*. 350: 28-37. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.09.044
- Warming, M., M. Hansen, P. Holm, M. Jakob, T.H. Hansen y S. Trapp. 2015. Does in-take of trace elements through urban gardening in Copenhagen pose a risk to human health? *Environ. Pollut.* 202: 17-23. doi: 10.1016/j.envpol.2015.03.011
- Xiao, J., Z. Jin y J. Wang. 2014. Geochemistry of trace elements and water quality assessment of natural water within the River Basin in the extreme arid region, NW China. *J. Geochem. Explor.* 136: 118-126. doi:10.1016/j.gexplo.2013.10.013
- Xu, D., P. Zhou, J. Zhan, Y. Gao, C. Dou y Q. Sun. 2013. Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China. *Ecotoxicol. Environ.* 90: 103-111. doi: 10.1016/j.ecoenv.2012.12.018

Procedimiento Arc Map para Mapas

La elaboración de los mapas se realizó bajo el siguiente procedimiento:

- 1. Se registraron las coordenadas de ubicación de las huertas nogaleras.
- Las coordenadas fueron registradas en grados minutos y segundos, posteriormente se convirtió a grados decimales, para alimentar el programa ArcMap.
- 3. Las coordenadas se guardan en formato de Excel, con lo cual es posible introducir las coordenadas al programa.
- 4. En ArcMap se agrega el archivo de Excel que contiene las coordenadas y mediante el uso de la función Add data XY se despliegan los puntos en forma gráfica para posteriormente ser convertido a formato shape (.shp)
- 5. Para una ubicación desde nivel local hasta nacional se agregan los shapes de municipios, estados y del nivel país.
- 6. Se llevó a cabo la edición del mapa, con la integración de los siguientes elementos: una grid con coordenadas (en grados minutos y segundos), escala gráfica, rosa de los vientos, el título y la simbología.
- 7. La ubicación a nivel local se utilizó la imagen de google earth, y finalmente el mapa fue exportado como formato de imagen JEPG.

Procedimiento SAS para Cluster

1;

```
✓ Suelo
DATA MUESTRAS;
INPUT HUERTA $ T PH CE;
CARDS;
SANTALUCIA 21.07 8.50 0.20
VINAGRANDE
             24.66 8.45 0.15
ELEDEN 25.80 8.18 0.15
LOSLAURELES 28.10 8.79 0.16
LAAURORA 29.17 8.66 0.15
OPTION NODATE NONUMBER;
PROC
        CLUSTER
                    METHOD=WARD DATA=MUESTRAS
OUTTREE=MUESTRAS2 PSEUDO PRINT=4;
VAR T PH CE;
ID HUERTA;
RUN;
PROC
      TREE
            DATA=MUESTRAS2 HORIZONTAL OUT=NEW
NCLUSTERS=3;
HEIGHT _RSQ_;
COPY T PH CE;
ID HUERTA;
PROC PLOT DATA=TREE;
```

PLOT _CCC_*_NCL_=_NCL_/HAXIS=0 TO 12 BY 2 VAXIS=-1 TO 7 BY

RUN; PROC PRINT DATA=NEW; RUN; PROC GPLOT DATA=NEW; PLOT T*PH*CE=CLUSTER; RUN; ✓ Agua DATA MUESTRAS; INPUT HUERTA \$ T PH CE SDT; CARDS: SANTALUCIA 21.7 6.66 0.78 0.39 VINAGRANDE 20.4 8 1.12 0.56 ELEDEN 22.8 7.55 1 0.5 LOSLAURELES 22.5 7.7 0.18 0.59 LAAURORA 22.7 7.62 0.88 0.45 OPTION NODATE NONUMBER; PROC CLUSTER METHOD=WARD DATA=MUESTRAS OUTTREE=MUESTRAS2 PSEUDO PRINT=4; VAR T PH CE SDT; ID HUERTA; RUN; PROC TREE DATA=MUESTRAS2 HORIZONTAL OUT=NEW

NCLUSTERS=3;

```
HEIGHT_RSQ_;

COPY T PH CE SDT;

ID HUERTA;

PROC PLOT DATA=TREE;

PLOT_CCC_*_NCL_=_NCL_/HAXIS=0 TO 12 BY 2 VAXIS=-1 TO 7 BY 1;

RUN;

PROC PRINT DATA=NEW;

RUN;

PROC GPLOT DATA=NEW;

PLOT T*PH*CE*SDT=CLUSTER;

RUN;
```

Método Muller:

Peso de muestra almendra y cascara: 0.25 g

Peso de muestra hojas: 0.2 g

Peso de muestra suelo: 0.5 g

Peso de muestra agua: 0.2 mL

Digestión: microondas

Condición almendra y cascara: 4 mL HNO₃ + 2 mL H₂O₂ (Muller et al., 2014)

Condición hojas: 2 mL HCl + 8 mL HNO₃

Condición suelo: 9 mL HNO₃ + 3 mL HCl + 0.5 mL H₂O₂

Condición agua: 2 mL HCl + 8 mL HNO₃

✓ Reactivos:

En todos los casos, para la preparación de las muestras se utilizo agua desionizada. Todos los reactivos fueron de calidad analítica.

• HNO₃ J.T. Baker

• H₂O₂ J.T. Baker

HCI J.T. Baker

Procedimiento SAS Correlaciones

DATA MUESTRAS;

INPU	INPUT HUERTA \$ A		В	С	D	Е	F	G	Η	
I	J	K	L	M	Ν	Ο	Р	Q	R	S
Τ	U	V	W	Χ	Υ	Z	AA	AB	AC	AD
ΑE	AF	AG	ΑH	ΑI	AJ	ΑK	AL	AM	AN	ΑO
AP	AQ	AR	AS	ΑT	ΑU	ΑV	AW	AX	ΑY	ΑZ
BA	BB	BC	BD	BE	BF	BG	BH	BI	BJ	BK
BL	BM	BN	ВО	BP	BQ	BR	BS	BT	BU	BV
BW;										

CARDS;

:

OPTION NODATE NONUMBER;

PROC CLUSTER METHOD=WARD DATA=MUESTRAS OUTTREE=MUESTRAS2 PSEUDO PRINT=4;											
VAR	Α	В	С	D	Е	F	G	Н	l	J	
K	L	M	Ν	Ο	Р	Q	R	S	T	U	
V	W	Χ	Υ	Z	AA	AB	AC	AD	ΑE	AF	
AG	ΑH	ΑI	AJ	ΑK	AL	AM	ΑN	AO	AP	AQ	
AR	AS	ΑT	ΑU	ΑV	AW	AX	ΑY	ΑZ	BA	BB	
BC	BD	BE	BF	BG	BH	BI	BJ	BK	BL	BM	
BN	ВО	BP	BQ	BR	BS	BT	BU	BV	BW;		

ID HUERTA;

RUN;

PROC TREE DATA=MUESTRAS2 HORIZONTAL OUT=NEW NCLUSTERS=3;

HEIGHT _RSQ_;

COPY A В C D Е F G Н J 1 Κ L M Ν Р Q R S Т U 0 V W Χ Υ Z AA AB AC AD ΑE AF AG AΗ ΑI ΑJ AK AL AM ΑN ΑO AΡ AQ AR AS ΑT AU AV ΑW AXΑY ΑZ BB BA

```
BC
    BD
         ΒE
              BF
                   BG
                             ΒI
                                  BJ
                                       BK
                                            BL
                                                 BM
                        BH
ΒN
    ВО
         BP
              BQ
                   BR
                        BS
                             BT
                                  BU
                                       BV
                                            BW;
```

ID HUERTA;

PROC PLOT DATA=TREE;

PLOT _CCC_*_NCL_=_NCL_/HAXIS=0 TO 12 BY 2 VAXIS=-1 TO 7 BY 1;

RUN;

PROC PRINT DATA=NEW;

RUN;

PROC GPLOT DATA=NEW;

```
PLOT A*
           В*
                C*
                           E*
                                 F*
                                       G*
                                            H*
                                                  |*
                                                       J*
                      D*
                Ν*
K*
     L*
           М*
                      Ο*
                           P*
                                 Q*
                                       R*
                                            S*
                                                  T*
                                                       U*
V*
     W*
                Υ*
                      Z*
           Χ*
                           AA*
                                 AB*
                                       AC*
                                            AD*
                                                  AE*
                                                       AF*
AG*
                AJ*
                      AK*
                           AL*
                                 AM* AN*
                                            AO*
                                                  AP*
     AH*
           AI*
                                                       AQ*
           AT*
                                      AY*
                                            AZ*
                                                  BA*
AR*
     AS*
                AU*
                      AV*
                           AW*
                                 AX*
                                                       BB*
BC*
                BF*
     BD*
           BE*
                      BG*
                           BH*
                                 BI*
                                       BJ*
                                            BK*
                                                  BL*
                                                       BM*
BN*
     BO*
           BP*
                                       BU*
                BQ*
                      BR*
                           BS*
                                 BT*
                                            BV*
BW*=CLUSTER;
```

RUN;